Über die Wechselwirkung zwischen Phosphaten und Vanadaten des Kaliums und Natriums.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM 5. JULI 1893

VON

KARL MICHAELIS

AUS BERLIN.

OPPONENTEN:

Herr cand. phil. Walter Kaufmann.
Herr cand. phil. Paul Michaelis.
Herr cand. phil. Ernst Löwy.

(Hamburg, Leopold Voss.)
1893.

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0277

Inhalt.

Seite

Einleitung

Geschichte des Vanadins ... 7
Formel der Vanadinsäure ... 10
Salze der Vanadinsäure ... 10
Beziehung zwischen Vanadinsäure und Phosphorsäure ... 12
Nomenklatur der Vanadate nach Rammelsberg ... 13
Vanadiumphosphate ... 14

Experimenteller Teil

A. Versuche mit Natronsalzen ... 17
I. Na_2HPO_4 und $Na_4V_2O_7$ ... 17
II. $Na_4P_2O_7$ und $Na_4V_2O_7$ ... 18
III. $NaPO_3$ und $NaVO_3$ ... 20
IV. NaH_2PO_4 und $NaVO_3$ ... 23
B. Versuche mit Kalisalzen ... 25
Qualitative Versuche ... 25
V. KH_2PO_4 und KVO_3 ... 26
I. $2KH_2PO_4 + 1KVO_3$ ... 27
A. In der Kälte ... 27
B. In der Kälte nach Erwärmen ... 28
C. In der Wärme ... 31
II. $1KH_2PO_4 + 1KVO_3$ ... 31
A. In der Kälte ... 31
B. In der Kälte nach Erwärmen ... 33
C. In der Wärme ... 36
III. $1KH_2PO_4 + 2KVO_3$ ... 37
A. In der Kälte ... 37
B. In der Kälte nach Erwärmen ... 39
C. In der Wärme ... 40
C. Darstellung der in A und B erhaltenen und ähnlicher Produkte nach anderen Methoden.
Theoretische Betrachtungen ... 40
I. Purpureoverbindungen ... 43
II. Weifse Verbindungen ... 50
III. Auffassung der Luteoverbindungen ... 52

Schlufsfolgerungen ... 53

Einleitung.

Im Jahre 1801 untersuchte Del Rio[1] ein braunes Bleierz von Zimapan in Mexiko, in dem er „in 100 Teilen 80.72 Teile gelbes Bleioxyd, etwas Arsenik und Eisenoxyd und 14.8 Teile des Oxyds eines neuen Elementes“ fand, welches grofse Ähnlichkeit mit Chrom und Uran zeigen sollte, ohne doch in allen Beziehungen mit einem der beiden Elemente übereinzustimmen. Del Rio nannte dasselbe „Erythronium, weil seine Salze in Säuren und im Feuer ein schönes Rot annehmen.“

Vier Jahre später analysierte Collet Descotils[2] das ihm von Alexander von Humboldt übersandte Erz gleichfalls, sprach die Überzeugung aus, in dem angeblich neuen Körper unreines Chrom vor sich zu haben, und erklärte es auf Grund einer Analyse, die 69 Teile Blei, 5.2 Teile Sauerstoff, 3.5 Teile in Salpetersäure unlösliches Eisenoxyd, 1.5 Teile Chlor, 16 Teile Chromsäure und einen Verlust von 4.8 ergab, für Rotbleierz, welcher Annahme Del Rio beitrat.

Aber die Zukunft sollte doch die Richtigkeit der ursprünglichen Ansicht des Letzteren beweisen: Bei der im Jahre 1830 vorgenommenen Untersuchung eines aus Erzen von Taberg in Småland auf der Hütte Eckersholm dargestellten weichen Eisens fand Sefström[3] an Beimengungen aufser Kieselerde, Thonerde, Kalk, Kupfer und Kobalt geringe Mengen eines Körpers, dessen Eigenschaften ihn dem Chrom und Uran nahestellten, der aber ganz besondere Eigenschaften besitze, z. B. bei der Behandlung der salzsauren Lösung seiner Oxyde mit Alkohol eine blaue Lösung ergebe.

Es gelang ihm dann, nachzuweisen, dafs man es weder mit Chrom und Uran, noch etwa mit Wolfram und Molybdän zu thun habe, sondern ein neues Element, welches er „Vanadium“ benannte, vorliege.

---

[1] *Gilberts Ann.* **18**, 122.

[2] *Ann. Chim. Phys.* **53**, 268.

[3] *Pogg. Ann.* **21**, 43. — Schweigger, *Journ. Pharm. Chem.* **62**, 316.

Aber fast gleichzeitig bewies Wöhler,[1] dafs das unbekannte Metall des Bleierzes von Zimapan identisch mit dem von Sefström entdeckten Vanadin sei, und Berzelius[2] gab eine Analyse desselben.

Später wurde es auch durch G. Rose[3] zu Beresow im Ural gefunden, Johnston und Thomson wiesen es zu Wanlockhead in Schottland nach und Canaval[4] fand es schön krystallisiert zu Windischkappel in Kärnten.

Auch andere seltene Vanadinerze wurden bekannt, so Descloizit $Pb_4V_2O_9$, Volborthit $(CuCa)_4V_2O_9 + H_2O$, Mottramit $(PbCu)_3(VO_4)_2 + 2(PbCu)(OH)_2$; überhaupt wurde allmählich die weite Verbreitung des Elements erkannt, so im Uranerz und im Rutil, in gewissen Eisenerzen, aus denen es in Roheisen und Eisenschlacken übergeht, in Thonen, welche, wenn sie als Ofenmaterial verwendet werden, Veranlassung werden können, dafs die Rohsoda vanadinhaltig wird.[5]

Berzelius[6] selbst hat sich auf das eingehendste mit der Untersuchung des Vanadins und seiner Verbindungen beschäftigt, und lange Zeit blieb seine klassische Arbeit die Grundlage der Kenntnis des neuen Elements.

Er sprach die schwarzen Pulver, welche bei der Reduktion der Säure durch Kalium und durch Behandeln des Oxytrichlorids mit Ammoniak entstehen, für Metall an und beschrieb drei Oxydationsstufen: Die Vanadinsäure VO_3, welche durch Erhitzen im Wasserstoff in ein schwarzes Suboxyd VO übergeht, und ein gleichfalls

---

[1] In dem von A. W. von Hofmann herausgegebenen Briefwechsel Justus v. Liebigs und Friedrich Wöhlers heifst es unter dem 2. Januar 1831 (**1**, 38—39, W. an L.):

.... „im Augenblick interessiert mich nur das neue schwedische Metall, das Vanadium, von Sefström, eigentlich von Berzelius entdeckt. Ich war ein Esel, dafs ich es nicht schon vor zwei Jahren entdeckt habe in dem Braunbleierz von Zimapan in Mexiko. Ich war mit dessen Analyse beschäftigt und hatte schon etwas Apartes darin gefunden, als ich infolge von Flufssäuredämpfen für mehrere Monate krank wurde; und so blieb die Sache liegen. Unterdessen meldete mir Berzelius Sefströms Entdeckung, der es in schwedischem Stabeisen und der Schlacke gefunden hatte. Es ist dem Chrom sehr ähnlich und ebenso merkwürdig. Es ist übrigens dasselbe Metall, das schon Del Rio in dem mexikanischen Bleierz gefunden und Erythronium genannt hatte.“ —

[2] *Pogg. Ann.* **22**, 1.

[3] *Verhandl. d. Petersb. min. Ges.* 1857.

[4] *Pogg. Ann.* **98**, 249.

[5] Baumhauer, *Über das Vorkommen des Vanadins im Ätznatron.* Göttingen 1865. — Rammelsberg, *Monatsber. Akad. d. W.* [1864] 680, [1880] 777.

[6] *Pogg. Ann.* **22**, 1.

schwarzes Oxyd VO_2, welches durch Erhitzen des Suboxyds mit Vanadinsäure erhalten wurde.

Um gleichzeitig das Atomgewicht des Vanadins, bezw. die Zusammensetzung seiner Oxyde zu bestimmen, reduzierte er die Vanadinsäure durch Glühen im Wasserstoffstrom zu Suboxyd, und erhitzte dieses im Chlorstrom, wobei unter Zurücklassung von einem Drittel der ursprünglich angewendeten Menge von Vanadinsäure ein Chlorid des Vanadins überdestillierte. Bei der Reduktion waren also zwei Drittel des Sauerstoffs als Wasser fortgegangen, während ein Drittel mit dem Metall unter Bildung von Suboxyd zurückblieb. Hieraus schlofs er, dafs sich die Zahl der Sauerstoffatome im Suboxyd zu derjenigen in der Säure wie 1 : 3 verhält. Ferner berechnete Berzelius aus der durch Analyse des Chlorids gefundenen Menge Chlor die Sauerstoffmenge, welche der aus dem Chlorid durch Oxydation mit Salpetersäure entstandenen Vanadinsäure entspricht, und fand $1^1/_2$ mal soviel Sauerstoff, als die Säure bei der Reduktion im Wasserstoffstrome verloren haben würde. Auch hieraus ergab sich für den Sauerstoffgehalt in Suboxyd und Säure das Verhältnis 1 : 3. Wenn er also in der niedrigsten, ihm bekannten Oxydationsstufe, dem Suboxyd, ein Atom Sauerstoff annahm, mufste die Säure die Formel VO_3 haben.

Um endlich zu entscheiden, ob dem Oxyd die Formel VO_2 oder V_2O_3 zukomme, analysierte er das Sulfat, berechnete daraus das Sauerstoffverhältnis in Oxyd und Säure zu 2 : 3 und gab dementsprechend dem Oxyd die Formel VO_2.

Das Atomgewicht des Sauerstoffes zu 16 angenommen, liefs sich aus diesen Formeln das des Vanadins zu 68.5 berechnen. —

Zur Klärung dieser Fragen sollte das Vanadinbleierz, welches in der eigenartigen Geschichte des Vanadins schon einmal eine Rolle gespielt hatte, nochmals berufen sein. Rammelsberg[1] untersuchte 1856 die Form und die Zusammensetzung des Vanadinbleierzes von Kärnten und fand das Mineral isomorph mit

Pyromorphit	$3Pb_3(PO_4)_2 + PbCl_2$,
Mimetesit	$3Pb_3(AsO_4)_2 + PbCl_2$ und
Apatit	$3Ca_3(PO_4)_2 + CaCl_2$.

Nach der Berzeliusschen Annahme der Formel VO_3 für die Säure liefs sich nun das Resultat der Analyse einzig durch $PbCl_2 + 3Pb_3VO_6$ deuten, und Rammelsberg bemerkte: „Entweder

[1] *Pogg. Ann.* **98**, 249.

liegt hier ein Fall von Isomorphie ungleich konstituierter Körper vor, oder die Vanadinsäure enthält ebenfalls (wie die Phosphorsäure) 5 Atome Sauerstoff, was noch nicht erwiesen ist!“ [1]

Dafs diese Vermutung berechtigt war, wurde dann 1867 durch Roscoe[2] bewiesen: Er zeigte, dafs das sog. Metall von Berzelius Sauerstoff enthielt, ein Oxyd sei, bewies ferner, dafs bei Einwirkung von Chlor auf das Berzeliussche Suboxyd sich nicht Chlorid, wie Berzelius glaubte, sondern ein Oxychlorid bildet, welches nach der Formel $VOCl_3$ zusammengesetzt ist, und dafs dementsprechend der Säure die Formel V_2O_5 zukommt.

Das wahre Atomgewicht des Vanadins fand er nach Berzelius' Methode durch Reduktion der Vanadinsäure im Wasserstoffstrom als Mittel aus 4 Versuchen zu 51.3 und stellte, da die Formeln der Oxyde von Berzelius somit unter falscher Voraussetzung berechnet waren, die folgenden, heute angenommenen Formeln derselben fest:

Dioxyd oder Vanadyl	V_2O_2,
Trioxyd (Berzelius' Suboxyd VO)	V_2O_3,
Tetroxyd (Berzelius' Oxyd VO_2)	V_2O_4,
Pentoxyd (Berzelius' Säure VO_3)	V_2O_5.

Das in theoretischer Hinsicht interessanteste dieser Oxyde, das Pentoxyd, Vanadinsäure genannt, ist durch Erhitzen des Ammoniumsalzes leicht darstellbar und verhält sich stärkeren Säuren gegenüber wie eine Basis, während es mit Basen Salze der verschiedensten Sättigungsstufen bildet. —

Berzelius beschreibt hauptsächlich zwei Reihen vanadinsaurer Salze, farblose oder schwach gelbe neutrale, R_xO, V_2O_5, erhalten durch Kochen oder Schmelzen der Säure mit Alkalien, bezw. durch doppelte Umsetzung, und gelbe oder rote zweifach saure, R_xO, $2V_2O_5$, welche aus ersteren und Essigsäure entstehen. Aufserdem erwähnt er jedoch,[3] dafs es saure Salze mit mehr als 2 Molecülen Säure gebe, die rotbraun und schwer löslich seien und, z. B. vom Ammonium- und Bleioxyd, durch Zufügen überschüssiger Salzsäure zu den Divanadaten erhalten werden.[4] Auch bezeichnet er das Bleierz von Zimapan als halbbasisches Salz.

In der That gelang es 1856 v. Hauer,[5] mehrere Salze anderer Sättigungsstufen darzustellen: Er erkannte das Berzeliussche

[1] Schabus bestätigte — *Pogg. Ann.* **100**, 297 — durch Untersuchung desselben Materials diese Ergebnisse.

[2] *Liebigs Ann.* Suppl. **7**, 70. — [3] *Lehrbuch*, V. Aufl., **3**, 12.

[4] *Lehrbuch*, V. Aufl. S. 329, 755.

[5] *Ber. Wien. Akad.* 1856, **21**, 333; 1859, **76**, 156; 1860, **39**, 446.

Divanadat des Baryums als $3BaO, 5V_2O_5 + 19aq$, erhielt aus divanadinsaurem Ammon und Essigsäure das Trivanadat $(NH_4)_2O, 3V_2O_5 + 6aq$ und durch Fällen der essigsauren Lösung des Divanadats mit Chlorstrontium ein Strontiumtrivanadat $2SrO, 6V_2O_5 + 27aq$.

Die Zahl der verschiedenen Sättigungsstufen sollte aber bald noch eine Vermehrung erfahren:

Nur natürlich war es für Roscoe, nachdem er die Formel der Säure als V_2O_5, also analog derjenigen des Phosphorpentoxyds, erkannt, die den Salzen der Phosphorsäure entsprechenden Verbindungen zu ermitteln. Der Entdeckung, dafs 1 Mol. Vanadinsäure beim Schmelzen mit Alkalikarbonat 3 Mol. Kohlensäure austreibe, und der Erkenntnis, dafs die natürlich vorkommenden Vanadate fast sämtlich dreibasisch seien, also den Phosphaten $\overset{II}{R_3}P_2O_8$ ($\overset{II}{R} = Ca$, Pb etc.) entsprechen, folgte die Darstellung[1] der Verbindungen $Na_3VO_4 + 16aq$; $Na_4V_2O_7 + 18aq$; $2Ca_2V_2O_7 + 5aq$; $Ba_2V_2O_7$; Ag_3VO_4 und $Ag_4V_2O_7$; erstere beiden durch Schmelzen von Vanadinsäure mit Karbonat, letztere aus diesen durch doppelte Umsetzung gewonnen.

Nachdem dann Carnelley[2] die Vanadate des Thalliums untersucht, folgten ausführliche Arbeiten Norblads[3] und Rammelsbergs[4] über Alkalivanadate, sowie Untersuchungen Manasses[5] über die sauren Vanadate der Erdalkalien und Radaus[6] über diejenigen der Schwermetalle, die wieder zur Auffindung einer ganzen Reihe neuer, vor allem saurer Salze der Vanadinsäure führten, auf welche weiter unten zurückgekommen werden wird. —

Ein eigentümlicher Zufall ist es, dafs diejenige Arbeit, welche berufen war, einen frischen Zug in die anorganische Forschung hineinzubringen und dieselbe aus der Rolle einer rein beschreibenden Naturwissenschaft emporzuheben, die Aufstellung des periodischen Systems der Elemente durch Mendelejeff, sich fast unmittelbar an die Arbeiten Roscoes in demselben Bande der Annalen anschliefst. Durch dieselbe wurde den anorganischen Arbeiten eine ausgeprägtere Richtung, nämlich die eines vergleichenden Studiums der Elemente und ihrer Verbindungen, gegeben, und in dem vorliegenden Falle, wo das periodische System dem Vanadin seinen Platz, wie folgt, anweist:

---

[1] *Lieb. Ann.* Suppl. **8**. — [2] *Journ. chem. soc.* **11**, 323.
[3] Im Auszuge *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1875, 126 (Ref.).
[4] *Ber. Berl. Akad.* 1883. — [5] Inaug.-Diss. Berlin 1886, *Ann.* **240**, 23.
[6] Inaug.-Diss. Berlin 1888, *Ann.* **251**, 114.

N 14
P 31
Ti 48 V 51 Cr 52
As 75
Nb 94

scheint ja nichts natürlicher, als in der Vanadinsäure ein Analogon der Phosphorsäure zu erblicken.

Diese Ansicht findet sich nun auch in der That bei Roscoe ausgesprochen,[1] der nach Feststellung der wahren Zusammensetzung der Vanadinsäure die Salze R_3VO_4 oder $3R_2O$, V_2O_5 als den Orthophosphaten entsprechende Verbindungen, diejenigen von der Zusammensetzung $R_4V_2O_7$ oder $2R_2O$, V_2O_5 als den Pyrophosphaten, und schliefslich die Körper RVO_3 oder R_2O, V_2O_5 als den Metaphosphaten entsprechend bezeichnete und auch für sie die Namen „Ortho"-, „Pyro"- und „Meta"-Vanadate einführte.

Schon in der Rammelsbergschen Arbeit, „Beiträge zur Kenntnis der vanadinsauren und phosphorsauren Salze",[2] findet sich der Hinweis darauf, dafs dieser Vergleich kein glücklicher ist, und in den „Gesammelten chemischen Abhandlungen"[3] wird diese Ansicht weiter entwickelt: Rammelsberg sagt, „dafs, wenn auch die Salze $\overset{II}{R_3}P_2O_8$ und $\overset{II}{R_3}V_2O_8$, gleichwie die Verbindungen $\overset{II}{R_4}P_2O_9$ und $\overset{II}{R_4}V_2O_9$, die sich in der Natur vorfinden, isomorph seien, doch eine ganze Reihe charakteristischer Unterschiede beider Säuren vorhanden sei. Es sei kein der Phosphorsäure H_3PO_4 entsprechendes Hydrat der Vanadinsäure bekannt, vielmehr entspreche das einzige bekannte Hydrat der Vanadinsäure, dessen Existenz übrigens immer noch zweifelhaft ist, der Metaphosphorsäure HPO_3."[4]

Man kennt nun in der That, von dem Phosphorsäureanhydrid sich ableitend, drei verschiedene, wohlcharakterisierte Säuren, die Orthophosphorsäure H_3PO_4, die Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$ und die Metaphosphorsäure HPO_3, die, mit Basen neutralisiert, verschiedenartige Salze geben, während bei der Vanadinsäure, ganz gleichgültig, ob das geglühte Anhydrid oder eines der unbeständigen Hydrate mit derselben Menge Basis neutralisiert wird, stets dasselbe Salz entsteht. Weiter führt Rammelsrerg an:[4] „Das Trinatriumphosphat Na_3PO_4 zersetzt sich leicht in Dinatriumphosphat und Basis, aus denen es auch entsteht. Auch die Drittelvanadate von Kalium und Natrium,

[1] *Lieb. Ann.* Suppl. **6**, 81; **8**, 101. — [2] Sitzungsber. Akad. Berlin 1883.
[3] Berlin 1888, S. 242. — [4] *Chem. Abhandl.* (Berlin 1888). S. 242.

$\overset{I}{R_3}VO_4$, werden von Wasser zersetzt. Allein der Vorgang ist in beiden Fällen ein sehr verschiedener. Während aus dem Phosphat HNa_2PO_4 entsteht, liefert das Vanadat ein minder basisches Salz $Na_4V_2O_7$, welches nicht HNa_2VO_4, also dem Pyrophosphat $Na_4P_2O_7$ analog zusammengesetzt ist. Auch die normalen Vanadate lassen sich nicht mit den Metaphosphaten vergleichen. Aus 4NaHO und V_2O_5 entsteht $Na_4V_2O_7$, während aus 4NaHO und P_2O_5 nicht das Pyrophosphat, sondern HNa_2PO_4 entsteht. Die den Phosphaten entsprechenden Drittelvanadate $\overset{I}{R_3}VO_4 = \overset{II}{R_3}V_2O_8$, und die den Pyrophosphaten entsprechenden Halbvanadate $\overset{I}{R_4}V_2O_7 = \overset{II}{R_2}V_2O_7$ enthalten keinen Wasserstoff. Und es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dafs in ihnen und den normalen Vanadaten $\overset{I}{R}VO_3 = \overset{II}{R}V_2O_6$ Modifikationen der Säure enthalten seien. Die Vanadinsäure unterscheidet sich ferner dadurch von der Phosphorsäure, dafs sie die Neigung hat, saure Salze zu bilden, welche sich bei der Phosphorsäure nicht bilden."

Die von Rammelsberg angeführten Gründe führen ihn dazu, die Sättigungsstufe RVO_3 als „normale oder einfache" zu bezeichnen. Er betrachtet als selbständige Sättigungsstufen nur die folgenden:[1]

„Basische:

$\overset{I}{R_8}V_2O_9 = \overset{II}{R_4}V_2O_9$ = Viertel-Vanadat.

$\overset{I}{R_3}VO_4 = \overset{II}{R_3}V_2O_8$ = Drittel-Vanadat.

$\overset{I}{R_4}V_2O_7 = \overset{II}{R_2}V_2O_7$ = Halb-Vandat.

$\overset{I}{R}VO_3 = \overset{II}{R}V_2O_6$ = normales Vanadat.

Saure:

$\overset{I}{R_2}V_4O_{11} = \overset{II}{R}V_4O_{11}$ = Zweifach Vanadat.

$\overset{I}{R}V_3O_8 = \overset{II}{R}V_6O_{16}$ = Dreifach Vanadat.

Alle übrigen sauren Salze erscheinen dann als Verbindungen teils von normalen und zweifach sauren, teils als solche von zweifach und dreifach sauren, gleichwie dies für abnorm zusammengesetzte Molybdate, Wolframate, Silikate u. s. w. angenommen werden kann."

Der von Rammelsberg betonte Punkt, dafs die grofse Anzahl der verschiedenen Sättigungsstufen der Salze die Vanadinsäure besonders von der Phosphorsäure unterscheide, ist entschieden der

[1] *Beiträge etc.* S. 18.

am meisten auffallende und findet in nebenstehender Tabelle, in welcher die verschiedenen, bis jetzt bekannten Salze zusammengestellt sind, seinen Ausdruck.

Wenn auch der weitaus gröfsten Anzahl der dort angeführten sauren Vanadate keine bekannten Phosphate entsprechen, so sei doch an dieser Stelle hervorgehoben, dafs einige wasserstofffreie, in ähnlicher Weise wie die Vanadate, kompliziert zusammengesetzte Salze der Phosphorsäure bekannt sind; nämlich solche von der allgemeinen Formel $3R_2O$, $2P_2O_5$, Tetraphosphate genannt (den $^2/_3$-Vanadaten entsprechend)[1] und solche $6Na_2O$, $5P_2O_5$, Dekaphosphate genannt (den $^5/_6$-Vanadaten entsprechend),[2] welchen sich die folgenden, von Filhol und Senderens[3] angeblich erhaltenen in gewisser Weise anschliefsen würden:

$$Na_3H_3P_2O_8 = 3Na_2O,\ 3H_2O,\ 2P_2O_5$$
$$H_6K_3Na_3P_2O_8 = 3Na_2O,\ 3H_2O,\ 2P_2O_5 + 3K_2O,\ 3H_2O,\ P_2O_5,$$

für die entsprechende Arsenverbindungen gleichfalls existieren sollen.[4]

Dafs innige Beziehungen zwischen Vanadaten und Phosphaten trotz vielfacher Unterschiede bestehen, ist wohl zweifellos: Das stete Vorkommen geringer Mengen von Phosphorsäure in Vanadaten, welches nach Roscoe die Veranlassung dafür war, dafs Berzelius und später Czudnowicz[5] das Atomgewicht des Vanadins unrichtig bestimmten, weist darauf hin, und noch mehr die Existenz von künstlich zu erhaltenden Verbindungen, bei welchen die Phosphorsäure einen wesentlichen Bestandteil ausmacht: die sog. komplexen Phosphorvanadinverbindungen.

Berzelius beschrieb[6] schon eine citronengelbe „Säure“ V_2O_5, $3P_2O_5$, Ditte[7] eine solche V_2O_5, $P_2O_5 + 14$ aq und $2V_2O_5$, $3P_2O_5 + 9$ aq.

Letzterer stellte auch ein rotes Salz

$$3(NH_4)_2O,\ 4V_2O_5,\ P_2O_5 + 16\ aq$$

und gelbe Verbindungen

$$5(NH_4)_2O,\ 2V_2O_5,\ 4P_2O_5 + 24\ aq$$
und $5(NH_4)_2O,\ 3V_2O_5,\ 2P_2O_5 + 24\ aq$

dar. Endlich beschrieb Gibbs[8] die folgenden Körper: Eine gelbe Säure $6V_2O_5$, $7P_2O_5$, $3H_2O_5 + 34$ aq, eine solche, die rot gefärbt ist, $20V_2O_5$, P_2O_5, $6H_2O + 53$ aq., die gelben Verbindungen

---

[1] Fleitmann und Henneberg, *Lieb. Ann.* **65**, 30.
[2] Kraut und Uelsmann, ibid. **118**, 99. — [3] *Compt. rend.* **102**, 1391.
[4] *Compt. rend.* **95**, 343. — [5] *Pogg. Ann.* **120**, 32.
[6] *Lehrbuch* (V. Aufl.). **3**, 1057. — [7] *Compt. rend.* **102**, 757, 1019.
[8] *Amer. Acad. Proceed.* **21**, 50.

	No.	Verhältnis von Basis zu Säure	Benennung	Formel: $\overset{I}{R}$ sei ein einwertiges Element	Formel: Zerlegt nach Rammelsberg	Genauer untersuchte Salze. $\overset{II}{R}$ = zweiwertiges Element.
Basische Salze	1	*4 : 1* *(1 : 1/4)*	Viertel Vanadate	$4\overset{I}{R}_2O,\ V_2O_5$ $\overset{I}{R}_8V_2O_9$		$\overset{I}{R}$ = Na, K, Li (Ditte). Natürliche Verb.: $(PbCu)_4V_2O_9 + aq.$ Psittacit. $\overset{II}{R_4}V_2O_7 + aq.$ [$\overset{II}{R}$ = Pb, Zn] Descloizit. $\overset{II}{R_4}V_2O_9 + aq.$ [$\overset{II}{R}$ = Ca : 1,5—2Cu] Volborthit. [$\overset{II}{R}$ = Pb, Zn, Cu] Cuprodescloizit
	2	*3 : 1* *(1 : 1/3)*	Drittel Vanadate	$3\overset{I}{R}_2O,\ V_2O_5$ $\overset{I}{R}_3VO_4$		$\overset{I}{R}$ = Na (Roscoe, Baker, Ditte) = K, Li (Rammelsberg, Ditte) = Ag (Roscoe) = Tl (Carnelley). $\overset{II}{R}$ = Sr (Ditte) = Ca, Pb (Roscoe). Natürl. Verb.: $\overset{II}{R_3}V_2O_8$ $\overset{II}{R}$ = 2Pb : (Fe, Mn) Brackebuschit. $3\overset{II}{R_3}V_2O_8 + \overset{II}{R}Cl_2$ $\overset{II}{R}$ = Pb Vanadinit. $\overset{II}{R_3}V_2O_8$ $\overset{II}{R}$ = Pb : Zn Eusynchit. $\left\{\begin{matrix}2R_3V_2O_8\\ R_3As_2O_8\end{matrix}\right\}$ R = Pb : Zn Araeoxen. Künstlich: $Ca_3V_2O_8 + CaCl_2$ (Hautefeuille) Calciumvanadinwagnerit.
	3	*2 : 1* *(1 : 1/2)*	Halb Vanadate	$2\overset{I}{R}_2O,\ V_2O_5$ $\overset{I}{R}_4V_2O_7$		$\overset{I}{R}$ = Na (Roscoe, Rammelsberg, Ditte) = K (Norblad, Rammelsberg, Ditte) = Li (Rammelsberg, Ditte) Tl (Carnelley). $\overset{II}{R}$ = Ba, Ca (Roscoe, Ditte) = Cu, Mn, Pb (Ditte)
Verbindungen von normalem und Halb-Vanadat	4	3 : 2 (1 : 2/3)	Zweidrittel Vanadate	$3\overset{I}{R}_2O,\ 2V_2O_5$ $\overset{I}{R}_6V_4O_{13}$	$\overset{I}{R_2}O,\ V_2O_5 + 2\overset{I}{R_2}O,\ V_2O_5$ $2\overset{I}{R}VO_3 + \overset{I}{R}_4V_2O_7$	$\overset{I}{R}$ = Li (Rammelsberg) = Na, Tl, Ag (Carnelley)
	5	5 : 4 (1 : 4/5)	Vierfünftel Vanadate	$5\overset{I}{R}_2O,\ 4V_2O_5$ $\overset{I}{R}_{10}V_8O_{25}$	$3[\overset{I}{R_2}O,\ V_2O_5] + 2\overset{I}{R_2}O,\ V_2O_5$ $6\overset{I}{R}VO_3 + \overset{I}{R}_4V_2O_7$	$\overset{I}{R}$ = K (Rammelsberg)
	6	6 : 5 (1 : 5/6)	Fünfsechstel Vanadate	$6\overset{I}{R}_2O,\ 5V_2O_5$ $\overset{I}{R}_{12}V_{10}O_{31}$	$4[\overset{I}{R_2}O,\ V_2O_5] + 2\overset{I}{R_3}O,\ V_2O_5$ $8\overset{I}{R}VO_3 + \overset{I}{R}_4V_2O_7$	$\overset{I}{R}$ = Tl (Carnelley)
Normales Salz	7	1 : 1	Normale Vanadate	$\overset{I}{R}_2O,\ V_2O_5$ $\overset{I}{R}VO_3$		$\overset{I}{R}$ = NH_4 (Berzelius, Roscoe, Ditte) = K, Na (Berzelius, Norblad, Roscoe, Rammelsberg, Ditte) = Li (Norblad, Rammelsberg, Ditte). $\overset{II}{R}$ = Ca, Ba, Sr, Mg (Berzelius, Norblad, Manasse, Ditte) = Mn (Radau) Co, Ni, Zn (Ditte). Doppelsalze von K mit Mn und Ni (Radau). Natürlich: $Bi_2O_3,\ V_2O_5$ Pucherit
Verbindungen von einfach und zweifach saurem Vanadat	8	6 : 7 (1 : 1 1/6)	Siebensechstel Vanadate	$6\overset{I}{R}_2O,\ 7V_2O_5$ $\overset{I}{R}_{12}V_{14}O_{41}$	$5[\overset{I}{R_2}O,\ V_2O_5] + \overset{I}{R}_2O,\ 2V_2O_5$ $10\overset{I}{R}VO_3 + \overset{I}{R}_2V_4O_{11}$	$\overset{I}{R}$ = Li (Rammelsberg) = Tl (Carnelley)
	9	5 : 6 (1 : 1 1/5)	Sechsfünftel Vanadate	$5\overset{I}{R}_2O,\ 6V_2O_5$ $\overset{I}{R}_{10}V_{12}O_{35}$	$4[\overset{I}{R_2}O,\ V_2O_5] + \overset{I}{R}_2O,\ 2V_2O_5$ $8\overset{I}{R}VO_3 + \overset{I}{R}_2V_4O_{11}$	$\overset{I}{R}$ = Tl (Carnelley) Li (Rammelsberg)
	10	4 : 5 (1 : 1 1/4)	Fünfviertel Vanadate	$4\overset{I}{R}_2O,\ 5V_2O_5$ $\overset{I}{R}_8V_{10}O_{29}$	$3[\overset{I}{R_2}O,\ V_2O_5] + \overset{I}{R}_2O,\ 2V_2O_5$ $6\overset{I}{R}VO_3 + \overset{I}{R}_2V_4O_{11}$	$\overset{II}{R}$ = Ba (Norblad) $K_2O,\ 3NiO,\ 5V_2O_5 + x$ aq. (Radau)
	11	3 : 4 (1 : 1 1/3)	Vierdrittel Vanadate	$3\overset{I}{R}_2O,\ 4V_2O_5$ $\overset{I}{R}_6V_8O_{23}$	$2[\overset{I}{R_2}O,\ V_2O_5] + \overset{I}{R}_2O,\ 2V_2O_5$ $4\overset{I}{R}VO_3 + \overset{I}{R}_2V_4O_{11}$	$\overset{I}{R}$ = Li (Rammelsberg) $3K_2O,\ 4V_2O_5 + 3(3MnO,\ 4V_2O_5)$ (Radau). $\overset{II}{R}$ = Ca, Sr (Manasse)
	12	2 : 3 (1 : 1 1/2)	Anderthalb Vanadate	$2\overset{I}{R}_2O,\ 3V_2O_5$ $\overset{I}{R}_4V_6O_{17}$	$\overset{I}{R_2}O,\ V_2O_5 + \overset{I}{R}_2O,\ 2V_2O_5$ $2\overset{I}{R}VO_3 + \overset{I}{R}_2V_4O_{11}$	$\overset{I}{R}$ = K (Norblad, Rammelsberg, Ditte) = Na, NH_4, Li (Ditte, Rammelsberg). $\overset{II}{R}$ = Mg (Manasse) $K_2O,\ CdO,\ 3V_2O_5$ (Radau)
	13	3 : 5 (1 : 1 2/3)	Fünfdrittel Vanadate	$3\overset{I}{R}_2O,\ 5V_2O_5$ $\overset{I}{R}_6V_{10}O_{28} = \overset{I}{R}_3V_5O_{14}$	$\overset{I}{R_2}O,\ V_2O_5 + 2[\overset{I}{R}_2O,\ 2V_2O_5]$ $2\overset{I}{R}VO_3 + 2\overset{I}{R}_2V_4O_{11}$	$\overset{I}{R}$ = Li (Rammelsberg) = K (Radau). $\overset{II}{R}$ = Mg (Manasse, Suguira u. Baker) = Ba (v. Hauer, Norblad). $K_2O,\ 2(NH_4)_2O,\ 5V_2O_5$. $Na_2O,\ 2(NH_4)_2O,\ 5V_2O_5$ (Ditte). $\overset{I}{R}_2O,\ 2\overset{II}{R}O,\ 5V_2O_5$ ($\overset{I}{R}$ = K; $\overset{II}{R}$ = Mn, Ni)Co, Zn. $3K_2O,\ 5V_2O_5 + 3CdO,\ 5V_2O_5$ (Radau)
	14	4 : 7 (1 : 1 3/4)	Siebenviertel Vanadate	$4\overset{I}{R}_2O,\ 7V_2O_5$ $\overset{I}{R}_8V_{14}O_{39}$	$\overset{I}{R_2}O,\ V_2O_5 + 3[\overset{I}{R}_2O,2V_2O_5]$ $2\overset{I}{R}VO_3 + 3\overset{I}{R}_2V_4O_{11}$	$\overset{II}{R}$ = Sr (Norblad, Manasse) (Sr und K) Doppelsalze (Manasse). $\overset{I}{R}_2O,\ 3\overset{II}{R}O,\ 7V_2O_5$ ($\overset{I}{R}$ = K; $\overset{II}{R}$ = Mn, Cd) (Radau). $4K_2O,\ 7V_2O_5 + 2(4NiO,\ 7V_2O_5)$ $2(4K_2O,\ 7V_2O_5) + 3(4ZnO,\ 7V_2O_5)$ (Radau)
Saure Salze	15	1 : 2	Zweifach Vanadate	$\overset{I}{R}_2O,\ 2V_2O_5$ $\overset{I}{R}_2V_2O_{11}$		$\overset{I}{R}$ = NH_4 (Guyard, Norblad, Ditte); K (Berzelius, Norblad, Rammelsberg, Ditte); Na (Norblad, Ditte); Li (Norblad, Berzelius, Ditte); $\overset{II}{R}$ = Sr (Berzelius, v. Hauer); Ca (Berzelius, v. Hauer, Manasse); Ni, Pb (Ditte); Mg (v. Hauer)
Verbindungen von zweifach und dreifach saurem Vanadat	16	3 : 7 (1 : 2 1/3)	Siebendrittel Vanadate	$3\overset{I}{R}_2O,\ 7V_2O_5$ $\overset{I}{R}_5V_{14}O_{38}$	$2[\overset{I}{R_2}0,\ 2V_2O_5] + \overset{I}{R_2}O,\ 3V_2O_5$ $2\overset{I}{R}_2V_4O_{11} + 2\overset{I}{R}V_3O_8$	$\overset{I}{R}$ = NH_4 (Rammelsberg). $\overset{II}{R}$ = Ca (Manasse)
	17	2 : 5 (1 : 2 1/2)	Fünfhalb Vanadate	$2\overset{I}{R}_2O,\ 5V_2O_5$ $\overset{I}{R}_4V_{10}O_{27}$	$\overset{I}{R_2}O,\ 2V_2O_5 + \overset{I}{R_2}O,\ 3V_2O_5$ $\overset{I}{R}_2V_4O_{11} + 2\overset{I}{R}V_3O_8$	$\overset{I}{R}$ = NH_4, Na (Rammelsberg)
	18	3 : 8 (1 : 2 2/3)	Achtdrittel Vanadate	$3\overset{I}{R}_2O,\ 8V_2O_5$ $\overset{I}{R}_6V_{16}O_{48}$	$\overset{I}{R_2}O,\ 2V_2O_5 + 2[\overset{I}{R_2}O,\ 3V_2O_5]$ $\overset{I}{R}_2V_4O_{11} + 4\overset{I}{R}V_3O_8$	$\overset{I}{R}$ = Na, Li (Rammelsberg). $\overset{II}{R}$ = Ca (Manasse)
	19	*1 : 3*	Dreifach Vanadate	$\overset{I}{R}_2O,\ 3V_2O_5$ $\overset{I}{R}V_3O_8$		$\overset{I}{R}$ = NH_4, K (v. Hauer, Norblad, Rammelsberg Ditte) = Na (Ditte). $K_2O,\ 3V_2O_5 + CuO,\ 3V_2O_5$ (Radau). $\overset{II}{R}$ = Sr (v. Hauer) Ba, Ca (Ditte)
	20	1 : 4	Vierfach Vanadate	$R_2O,\ 4V_2O_5$		Ca (Manasse)
	21	1 : 5	Fünffach Vanadate	$R_2O,\ 5V_2O_5$		$Sr_2O_3,\ 5V_2O_5$ (Cleve)

$(NH_4)_2O,\ V_2O_5,\ P_2O_5 + aq$
$(NH_4)_2O,\ 2V_2O_5,\ P_2O_5 + 5\ aq$ und ferner
$2Ag_2O,\ V_2O_5,\ P_2O_5 + 5\ aq$ und
$3K_2O,\ 6V_2O_5,\ 4P_2O_5 + 21\ aq.$

Nach Untersuchungen von Friedheim und Szamatolski[1] liefsen sich nur folgende gelb oder orange gefärbten Körper, sog. „Luteoverbindungen", isolieren:

$$V_2O_5,\ P_2O_5 + 11\ aq$$
$$R_2O,\ V_2O_5,\ P_2O_5 + x\ aq$$
$$R_2O,\ 2V_2O_5,\ P_2O_5 + x\ aq,$$

welche nach Friedheim[2] zu betrachten sind als Substitutionsprodukte der Phosphorsäure

$$\begin{matrix} OVO_2 \\ POH \\ OH \end{matrix}, \quad \begin{matrix} OVO_2 \\ POK \\ OH \end{matrix} \text{ und } \quad \begin{matrix} OVO_2 \\ POVO_2 \\ OK \end{matrix}$$

und purpurrot gefärbte von der Zusammensetzung

$$7R_2O,\ P_2O_5,\ 12V_2O_5 + x\ aq,$$

welche als

$$5R_2O,\ 12V_2O_5 + 2R_2O,H_2O,\ P_2O_5 + (x-1)\ aq$$

betrachtet werden können ($R = K$ und NH_4). —

Auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. C. Friedheim wurden die im folgenden beschriebenen Versuche unternommen, um die Wechselbeziehungen zwischen Phosphorsäure und Vanadinsäure, bezw. Phosphaten und Vanadaten weiter aufzuklären: Bei der Isomorphie der dreibasischen Phosphate und Vanadate, die sich nicht nur auf die natürlichen, sondern auch auf die künstlichen Verbindungen erstreckt, wie Roscoe, Rammelsberg und Baker[3] nachgewiesen haben, erschien es nämlich nicht ohne Interesse, festzustellen, wie sich verhalten

1.

a) einfach saure Phosphate $R_2HPO_4 = 2R_2O,\ H_2O,\ P_2O_5$
und
b) Pyrophosphate $R_4P_2O_7 = 2R_2O,\ P_2O_5$

} zu sog. Pyrovanadaten ($^1/_2$-Vanadaten) $2R_2O,\ V_2O_5 = R_4V_2O_7$,

sowie 2.

a) zweifachsaure Phosphate $RH_2PO_4 = R_2O,\ 2H_2O,\ P_2O_5$
b) Metaphosphate $RPO_3 = R_2O,\ P_2O_5$

} zu sog. Metavanadaten (normalen Vanadaten) $R_2O,\ V_2O_5 = 2RVO_3$,

---

[1] *Amer. Chem. Journ.* **7**, 209. — [2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 9, 1530.
[3] *Lieb. Ann.* **229**, 286.

um dadurch einige Aufklärung darüber zu erhalten, ob genannte Verbindungen in chemischer Beziehung gleichartig fungieren, also etwa isomorphe Mischungen geben. Dies erscheint immerhin möglich, da nach Norblad[1] das halbvanadinsaure Kali $2K_2O$, V_2O_5 + 3 aq und nach Roscoe[2] das halbvanadinsaure Natron $2Na_2O$, V_2O_5 + 18 aq je 1 Mol. H_2O besonders fest gebunden hält.

Anm. Gang der Analyse für die im folgenden beschriebenen Verbindungen. (Etwaige Abweichungen sind im Text bemerkt.) Die Bestimmung der Vanadinsäure erfolgte nach Reduktion der mit Schwefelsäure versetzten Lösungen durch Kochen mit schwefliger Säure und Titration des so gebildeten Vanadintetroyds mit Kaliumpermanganat, oder nach den Angaben Holverscheidts (Dissertation. Berlin 1890) durch Destillation mit rauchender Salzsäure und Bromkalium, Einleiten des frei gemachten Halogens in Jodkaliumlösung und Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat.

$$5V_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5V_2O_5 + K_2SO_4 + 2MnSO_4;$$

bez. $V_2O_5 + 10HCl = 2VCl_4 + 5H_2O + Cl_2$.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurde mit H_2SO_4 und SO_2 reduziert, mit Molybdänmischung gefällt, der Niederschlag in Ammoniak gelöst, mittelst Magnesiamischung phosphorsaure Ammoniak-Magnesia abgeschieden, die Fällung wiederholt und weiter in üblicher Weise verfahren. (Holverscheidt.)

Die Bestimmung der Alkalien erfolgte (nach dem Ausfällen der Säuren mit Quecksilberoxydulnitrat oder essigsaurem Blei und Entfernung des überschüssigen Metalls durch Schwefelwasserstoff) in Form von Sulfat.

Das Wasser wurde durch Glühen der Substanz mit einer gewogenen Menge Natriumwolframats (Gibbs) aus dem Gewichtsverlust berechnet.

---

[1] Gmelin-Kraut, [2] **2**, 262. — [2] ibid. 266.

Experimenteller Teil.

A. Versuche mit Natronsalzen.

I. Einwirkung von einfach saurem phosphorsaurem Natron $Na_2HPO_4 + 10$ aq auf das Halbvanadat des Natriums $Na_4V_2O_7$.

Nach den Angaben von Roscoe wurde durch Schmelzen eines innigen Gemenges von 1 Mol. Vanadinsäure und 2 Mol. Natriumkarbonat, und zwar von 9.12 g V_2O_5 und 10.60 g Na_2CO_3 eine Schmelze von 15.32 g des Natriumsalzes dargestellt, dasselbe in Wasser gelöst und die farblose Lösung mit einer solchen von 35.81 g $Na_2HPO_4 + 10$ aq versetzt.

Dabei blieb die Lösung vollständig farblos. Sie wurde über Ätzkali, also in einer kohlensäurefreien Atmosphäre, zur Krystallisation gestellt, da Kohlensäure (nach den Angaben von Roscoe) das basische Salz in normales verwandelt.

Zunächst wurden zwei- und eingliedrige Krystalle erhalten, die durch ihr Verwittern an der Luft sich schon äufserlich als mit dem angewendeten Natriumphosphat identisch erwiesen, was durch die Analyse bestätigt wurde:

0.3852 g Substanz gaben 0.2390 g Glühverlust = 62.05 % H_2O
$Na_2HPO_4 + 10$ aq enthält 62.83 % H_2O.

Bei weiterer Konzentration schieden sich weifse, undeutlich krystallinische Massen, die Vanadinsäure und Phosphorsäure enthielten, aus. Dieselben erwiesen sich als ein Gemenge; denn leitete man über dieselben trockenes Salzsäuregas, so blieb ein Teil der Krystalle unverändert, während sich ein anderer Teil rot oder rotbraun färbte — eine Folge der Bildung sauren Vanadats oder von Vanadinsäure —, welche Reaktion im vorliegenden Falle zur Unterscheidung zwischen chemischen Verbindungen oder isomorphen Mischungen und nur mechanischen Gemengen sehr geeignet ist.

Hierauf schieden sich die charakteristischen, von Norblad beschriebenen grofsen sechsseitigen Tafeln des Dinatriumvanadats aus; die Lösung derselben gab, wie dies Roscoe angegeben, mit Chlorammonium eine Fällung von normalem Ammonvanadat, wurde

durch Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen gefällt und absorbierte lebhaft Kohlensäure unter Bildung von normalem Natriumvanadat und Natriumbikarbonat, sämtlich Reaktionen, die für das genannte Salz als charakteristisch bezeichnet werden können.

Die Analyse ergab in

1.0765 g Substanz nach Fällen mit Quecksilberoxydulnitrat und Glühen des Niederschlages 0.3079 g = 28.60 % V_2O_5;
1.2012 g Substanz gaben, mit Na_2WO_4 geglüht, 0.6105 g Glühverlust = 50.82 % H_2O
Na_2O als Differenz = 20.58 % Na_2O

100.00

Hieraus berechnet sich das Verhältnis:

Na_2O : V_2O_5 : H_2O
wie 3.38 : 1.57 : 28.22
oder 2 : 1 : 18.

Berechnet für das Salz:

		Ber.	Gef.
$2Na_2O$	124	19.67	20.58
V_2O_5	182.4	28.95	28.60
$18H_2O$	324	51.37	50.82.

Aus diesem Versuche, der wiederholt zu denselben Ergebnissen führte, geht hervor, dafs die genannten Körper keine isomorphen Mischungen geben, und dafs das Natriumvanadat, welches nach den Versuchen von Roscoe zwar 1 Mol. Wasser fester gebunden enthält, als die übrigen 17 Moleküle, also in dieser Beziehung dem Salze $Na_2HPO_4 + 10$ aq ähnelt, in chemischer Hinsicht nicht unmittelbar mit demselben zu vergleichen ist.

Es war nun in

Versuch II: die Einwirkung von pyrophosphorsaurem Natron $Na_4P_2O_7$ auf Natriumhalbvanadat $Na_4V_2O_7$

zu untersuchen, um festzustellen, ob hierbei etwa isomorphe Mischungen genannter Körper entstehen:

Zur Darstellung von $Na_4P_2O_7$ wurde einfach saures phosphorsaures Natron so lange in einer Platinschale geschmolzen, bis Silbernitrat keinen gelben Niederschlag (Ag_3PO_4) mehr fällte.

Das Halbvanadat wurde nach der bereits angegebenen Methode dargestellt.

Es wurden 153.2 g $Na_4V_2O_7$ gelöst und mit einer Lösung von 133 g $Na_4P_2O_7$ gemischt, wobei ebenfalls keine Farbenveränderung eintrat.

Die Mischung wurde über Ätzkali eingeengt.

Der erste Anschufs ergab unverändertes Pyrophosphat $2Na_2O$, P_2O_5 + 10 aq.

Analyse.

2.1408 g Substanz wurden zur Überführung in Orthophosphat mit Na_2CO_3 geschmolzen, nach dem Lösen in Wasser mit Salzsäure angesäuert, mit Ammoniak übersättigt und mit Magnesiamischung gefällt, der geglühte Niederschlag ergab 1.0694 g $Mg_2P_2O_7$ = 31.95 % P_2O_5,

1.0619 g Substanz 0.4274 g Glühverlust = 40.25 % H_2O,

Na_2O als Differenz = 27.80 % Na_2O

100.00

Berechnet für die Formel:

		Berechnet	Gefunden
$2Na_2O$	124	27.80	27.80
P_2O_5	142	31.84	31.95
$10H_2O$	180	40.36	40.25

Der nächste Anschufs bestand aus prismatischen Krystallblättern, die durch Pressen zwischen Filtrierpapier getrocknet wurden.

Analyse.

Es gaben:

0.4661 g Substanz 0.2304 g Glühverlust = 49.43 % H_2O

0.5468 g „ 0.0327 g $Mg_2P_2O_7$ = 3.82 % P_2O_5

0.5314 g „ brauchten 7.60 ccm $KMnO_4$ = 25.80 % V_2O_5

(1 ccm = 0.0180 g V_2O_5)

Na_2O aus der Differenz = 20.95 % Na_2O

100.00

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

$$Na_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O$$
$$= 3.38 : 1.41 : 0.27 : 27.50$$

Um zu entscheiden, ob hier eine isomorphe Mischung vorlag, wurde wieder die oben angegebene Salzsäuregas-Reaktion in Anwendung gebracht.

Sie zeigte, dafs das Gegenteil der Fall war, dafs man es also mit einem Gemenge zu thun hatte.

Für 0.27 Phosphorsäure sind erforderlich (zur Pyrophosphat-Bildung) 0.54 Natron.

Zieht man letzteres von der gefundenen Menge Na_2O ab, so ergiebt sich:

$$Na_2O : V_2O_5 = 2.84 : 1.41,$$

d. h. es lag Natriumhalbvanadat vor.

Bei weiterem Einengen der Lösung ergab sich eine äufserlich nicht von der ersten zu unterscheidende Ausscheidung, deren Analyse zu folgendem Ergebnis führte:

Es gaben:

0.2928 g Substanz	0.1476 g Glühverlust	= 50.41 %	H_2O	50.41
0.4014 g „	0.0122 g $Mg_2P_2O_7$	= 1.94 %	P_2O_5	1.94
0.5121 g „	brauchten 8.05 ccm $KMnO_4$	= 29.83 %	V_2O_5	30.25
0.5046 g „	„ 8.35 ccm	= 30.66 %		
			Na_2O als Differenz	17.40
				100.00.

(1 ccm der $KMnO_4$-Lösung zeigte 0.0189 g V_2O_5 an.)

Demnach verhält sich:

$$Na_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O$$
$$= 2.85 : 1.64 : 0.14 : 28.00$$

0.14 Mol. Phosphorsäure würden 0.28 Mol. Natron (im Pyrophosphat) entsprechen. Nach Abzug derselben von der gefundenen Menge Na_2O besteht das Verhältnis von

$$Na_2O : V_2O_5 = 2.57 : 1.64 = 3 : 2,$$

woraus ersichtlich ist, dafs nicht mehr reines Halbvanadat, sondern ein Gemenge desselben mit normalem Vanadat vorlag, was jedenfalls darauf zurückzuführen ist, dafs bei den einzelnen Operationen die Kohlensäure nicht auszuschliefsen war, also die Umsetzung, wie oben angeführt, eintreten mufste.

Die nun verbleibende Mutterlauge erstarrte nach sehr starker Konzentration zu harten gelblichen Warzen von normalem Vanadat, was aus dem chemischen Verhalten ersichtlich war und durch Ermittelung des Vanadinsäuregehalts bestätigt werden konnte, während der Rest der Mutterlauge mit Schwefelsäure eine starke Reaktion auf Kohlensäure ergab, ein Beweis für die Richtigkeit der oben gegebenen Erklärung der Entstehung des normalen Vanadats.

Auch bei diesem Versuche hatte sich also ergeben, dafs pyrophosphorsaures Natron und zweifach basisches Natriumvanadat nicht als gleichwertig zu bezeichnen sind und dafs sich kein Unterschied im Verhalten des pyrophosphorsauren und des einfach sauren phosphorsauren Natrons gegen das Halbvanadat zeigt.

Zu wesentlich anderen Ergebnissen führte

III. die Untersuchung der Einwirkung von Natriummetaphosphat auf normales Natriumvanadat.

Das normale Natriumvanadat krystallisiert entweder wasserfrei (Roscoe) oder mit 2 Mol. Wasser (Norblad), beide Moleküle Wasser

gehen aber bereits bei niederer Temperatur beim Stehen über Schwefelsäure fort, aus welchem Grunde die Schreibweise NaH_2VO_4, welche das Salz mit dem zweifach sauren phosphorsauren Natron in vollständige Analogie bringen würde, wohl ausgeschlossen erscheint. Dagegen scheint wohl eine Analogie mit dem metaphosphorsauren Natron $NaPO_3$ vorzuliegen, welche ja auch dazu geführt hatte, den Namen „Metavanadat“ für dieses Salz einzuführen.

Es wurde, um diese Verhältnisse aufzuklären, eine Schmelze von 52 g Na_2CO_3 mit 91,2 g V_2O_5 ($Na_2O : V_2O_5 = 1:1$) in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 102 g metaphosphorsaurem Natron versetzt.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der oben geschilderten Versuche machte sich hier schon äufserlich das Eintreten einer Reaktion bemerkbar: die Lösung färbte sich gelb, bei weiterem Einengen gelbrot, ein Zeichen, dafs eine Wechselzersetzung zwischen Phosphat und Vanadat in dem Sinne stattgefunden haben mufste, dafs saures Vanadat enstanden war — sämtliche sauren Vanadate sind ja gelb oder gelbrot gefärbt —, also das Phosphat dem Vanadat Basis entzogen haben mufste.

In der That schieden sich nach genügender Konzentration der Flüssigkeit über Schwefelsäure rote Krystalle der Verbindung

$$5Na_2O,\ 8V_2O_5 + 39aq$$

aus, also ein bisher noch nicht beschriebenes $^8/_5$-vanadinsaures Natron, welches nach der Rammelsbergschen Einteilung als Doppelsalz von 2 Mol. normalen Vanadats mit 3 Mol. Divanadat aufgefafst werden kann, sich also zwischen die Salze 12. und 13. der oben gegebenen Tabelle einschalten liefse.

Analyse.

Es gaben:

	Atom-quotienten		Berechnet					
H_2O	15.70	39	28.40	0.4870 g	Substanz	0.1373 g	Glühverlust	= 28.18 %
		:		0.4229 g	„	0.1199 g	„	= 28.35 %
Na_2O	2.07	5	12.55	0.4229 g	„	0.1528 g	Na_2SO_4	
		:		0.5920 g	„	verbrauchten		
						19.14ccm $KMnO_4$		= 59.14 %
V_2O_5	3.24	8	59.05	0.5188 g	„	mit Quecksilber-		
						oxydulnitrat gefällt		
						0.3077 g V_2O_5		= 59.13 %

(1 ccm der $KMnO_4$-Lösung zeigte 0·0183 g V_2O_5 an).

Die hinterbleibende syrupöse Mutterlauge zeigte noch eine intensiv gelbrote Färbung, konnte aber nicht zur Krystallisation gebracht werden. Um festzustellen, ob sich aus ihr doch noch ein saures Vanadat isolieren lassen könnte, wurde sie behufs Überführung in ein schwerer lösliches Kalisalz mit Chlorkalium umgesetzt.

Nach 12 Stunden hatten sich rote, schief prismatische Säulen ausgeschieden, die nach schnellem Abtrocknen mit Fliefspapier — sie zeigten an der Luft Neigung zum Verwittern — analysiert wurden.

Analyse:

Es gaben

0.3101 g	Substanz	0.0202 g Glühverlust	=	15.48 % H_2O
0.4252 g	„	0.2863 g V_2O_5	=	67.33 % V_2O_5
0.4252 g	„	0.0406 g Platin	=	4.59 % K_2O
		Na_2O aus der Differenz	=	12.60 % Na_2O
				100.00.

Es verhalten sich demnach:

	K_2O	:	Na_2O	:	V_2O_5	:	H_2O
wie	4.9	:	20.3	:	36.9	:	86.0
oder	1	:	4	:	7.5	:	17.5
gleich	2	:	8	:	15	:	35

Das Salz hatte also die Zusammensetzung:

$$2K_2O,\ 3V_2O_5 + 4(2Na_2O,\ 3V_2O_5) + 35\ aq,$$

woraus sich ergiebt:

		Berechnet	Gefunden
$2K_2O$	188	4.64	4.59
$8Na_2O$	496	12.25	12.60
$15V_2O_5$	2736	67.55	67.33
$35H_2O$	630	15.55	15.48

Es lag also eine bisher nicht bekannte isomorphe Mischung der Anderthalbfach-Vanadate des Kaliums und Natriums vor.

Die etwa hieraus zu ziehende, naheliegende Schlufsfolgerung, dafs anderthalbfach vanadinsaures Natron in der Mutterlauge vorhanden war, kann berechtigt sein, ist jedoch nicht mit Sicherheit aufzustellen, da die Arbeiten von v. Hauer, Manasse, Radau und Rothenbach[1] gezeigt haben, dafs beim Umsetzen von Alkalivanadaten mit den Chloriden anderer Metalle nicht unter allen Umständen dieselben Sättigungsstufen, wie die der Ausgangsprodukte, sich ergeben

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1890, 3059.

Die zurückbleibende, nur noch ganz schwach gelb gefärbte Mutterlauge konnte zur Syrupskonsistenz verdampft werden, ohne Spuren von Krystallisation zu zeigen, ein Anzeichen dafür, dafs in ihr sehr leicht lösliches, einfach saures oder neutrales Kaliumorthophosphat enthalten sein mufste. Da aber ein Überschufs von Kaliumchlorid zugegen war, konnte dies durch die Analyse nicht ermittelt werden, doch wurde festgestellt, dafs in der That Orthophosphorsäure in der Lösung vorhanden war. (Durch Ansäuern der Mutterlauge in der Kälte mit Salpetersäure und Zusatz von Silbernitrat wurde das Chlorid beseitigt und nach dem Neutralisieren des sauren Filtrats mit Ammoniak der gelbe Niederschlag von Silberorthophosphat erhalten.)

Die Ergebnisse dieses Versuches zeigen, dafs normales Vanadat und Metaphosphat sich gegenseitig unter Bildung saurer Vanadate und neutraler oder basischer Orthophosphate umsetzen, dafs also das abgespaltene Alkali das Metaphosphat in Orthophosphat verwandelt und somit keine Analogie in der chemischen Wirkung der Ausgangsprodukte vorliegt.

Als in

Versuch IV: die Einwirkung von zweifach saurem phosphorsaurem Natron auf normales Natriumvanadat

untersucht und zu diesem Zwecke die in Wasser gelöste Schmelze von 31.8 g Na_2CO_3 und 54.7 g V_2O_5 ($Na_2O:V_2O_5 = 1:1$) mit der äquimolekularen Menge (82.8 g) $NaH_2PO_4 + H_2O$, in Wasser gelöst, versetzt wurde, trat gleichfalls sofort Gelbfärbung ein.

Die Lösung wurde, gemäfs den im vorigen Versuche gemachten Erfahrungen, sofort stark konzentriert und erstarrte nach dem Abkühlen zu einem von der Mutterlauge weder durch Absaugen, noch auf porösem Thon zu reinigenden Krystallbrei. Nach Wiederauflösen in Wasser wurde die ziemlich konzentrierte Lösung mit Kaliumchlorid umgesetzt, wobei sich ein rotes mikrokrystallinisches Pulver ausschied, das nach dem Absaugen lufttrocken analysiert wurde.

Analyse.

Es gaben

1.8458 g	Substanz	0.1152 g	Glühverlust	=	13.68 % H_2O
0.4097 g	„	0.0786 g	Platin	=	9.24 % K_2O
0.2580 g	„	brauchten	9.58 ccm $KMnO_4 = 67.83$	67.85 %	V_2O_5
0.3312 g	„	„	12.30 ccm $= 67.87$		
			Na_2O aus der Differenz =	9.23 %	Na_2O
				100.00.	

Es verhalten sich also

	K_2O	:	Na_2O	:	V_2O_5	:	H_2O
wie	9.6	:	14.9	:	37.2	:	76.0
oder	4	:	6	:	15	:	30

Die Berechnung für diese Formel ergiebt:

		Berechnet	Gefunden
$4K_2O$	376	9.35	9.24
$6Na_2O$	372	9.24	9.23
$15V_2O_5$	2736	67.99	67.85
$30H_2O$	540	13.42	13.68

Somit lag eine isomorphe Mischung

$$2(2K_2O,\ 3V_2O_5) + 3(2Na_2O,\ 3V_2O_5) + 30\,aq$$

vor.

Um festzustellen, ob sich nicht in ähnlicher Weise, wie bei dem vorigen Versuch, bei geringerer Konzentration der Lösung ein saures Natriumvanadat allein erhalten lassen würde, wurde der Versuch mit einer Schmelze von 6.36 g Na_2CO_3 und 10.9 g V_2O_5, sowie 16.56 g $NaH_2PO_4 + aq$ ($NaVO_3 : NaH_2PO_4 = 1:1$) wiederholt: Schon in der Kälte trat wieder eine Gelbrotfärbung ein, die beim Konzentrieren über Schwefelsäure intensiver wurde.

Nach hinlänglicher Konzentration schieden sich rote rhomboedrische Krystalle von siebenviertel-vanadinsaurem Natron:

$$4Na_2O,\ 7V_2O_5 + 33\,aq$$

aus.

Analyse.

Es gaben

0.4992 g Substanz	0.1414 g Glühverlust	= 28.32			
0.6051 g „	0.1698 g „	= 28.06	28.01 % H_2O		
0.1329 g „	0.0371 g „	= 27.91			
0.4492 g „	0.2705 g	V_2O_5 = 60.21			
0.5733 g „	brauchten 19.1 ccm $KMnO_4$	= 60.12	60.17 % V_2O_5		
		' Na_2O als Differenz	11.82 % Na_2O		
			100.00.		

Hiernach verhält sich

	Na_2O	:	V_2O_5	:	H_2O
wie	18.80	:	32.98	:	15.66
oder	1	:	1.75	:	8.34
gleich	4	:	7	:	33.

Nach dieser Formel berechnet sich:

		Berechnet	Gefunden
$4Na_2O$	248	11.71	11.82
$7V_2O_5$	1276.8	60.26	60.17
$33H_2O$	594	28.03	28.01

Aus der syrupös gewordenen Mutterlauge konnten keine weiteren Produkte erhalten werden.

Die Ergebnisse dieses Versuches decken sich vollständig mit denen des vorigen: Gleichgültig also, ob Natriummetaphosphat oder zweifach saures orthophosphorsaures Natron mit normalem Natriumvanadat in äquimolekularen Mengen zusammengebracht werden, stets wird letzteres in saures Salz verwandelt, dessen Sättigungsstufe von Temperatur- und Konzentrations-Verhältnissen abhängt.

B. Versuche mit Kalisalzen.

Qualitativ durchgeführte Versuche mit Kaliumpyrophosphat und Kaliumhalbvanadat führten zu Resultaten, die sich vollständig mit den bei den entsprechenden Natronsalzen erhaltenen deckten, und da sich durch Schmelzen des zweifach sauren phosphorsauren Kaliums nicht in Wasser lösliches Kaliummetaphosphat erhalten läfst, wurde das quantitative Studium des Reaktionsverlaufes auf die Umsetzung zwischen zweifach saurem phosphorsauren Kali und normalem Kaliumvanadat beschränkt. Diesem Teile der Untersuchung wurde eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt, und zwar aus folgenden Gründen:

Vergegenwärtigt man sich die Umsetzung von zweifach saurem Phosphat und normalem Vanadat, so kann man sich vorstellen, dafs, wie ja aus den beschriebenen Versuchsergebnissen hervorgeht, im Sinne der Gleichungen

$$4KH_2PO_4 + 4KVO_3 = 2K_2HPO_4 + 2KH_2PO_4 + K_2O,2V_2O_5$$

oder

$$4KH_2PO_4 + 4KVO_3 = 4K_2HPO_4 + xH_2O,2V_2O_5$$

die mit der Bildung des sauren Vanadats beginnende Reaktion vielleicht auch bis zur Bildung löslichen Vanadinsäurehydrats oder, falls man die noch nicht nachgewiesene Existenz eines solchen nicht annehmen will, höchst saurer Vanadate fortschreitet.

Ganz gleichgültig, wieweit dieselbe gehen möge, sind doch stets in der Flüssigkeit Bedingungen vorhanden, die es möglich er-

scheinen lassen, dafs sich sogenannte komplexe Phosphorvanadate bilden, die ja, wie Friedheim und Szamatolski[1] nachgewiesen haben, aus Phosphaten und Vanadinsäure, oder aus Phosphaten und Vanadaten bei Anwesenheit kleiner Mengen von Säure entstehen können.

Nun haben die diesbezüglichen Untersuchungen der genannten Autoren ergeben, dafs die Natriumvanadiumphosphate wegen ihrer Leichtlöslichkeit nicht in krystallisierter Form erhalten werden können, während von den Kaliverbindungen das Gegenteil gilt.

Wenn sich also in der That Alkalivanadiumphosphate bilden, war dies am ehesten bei der Einwirkung von KH_2PO_4 auf KVO_3 zu erwarten.

V. Einwirkung von zweifach saurem Kaliumphosphat auf normales Kaliumvanadat.

Qualitative Versuche ergaben, dafs, wie bereits bei den Natronsalzen beschrieben, bei der Einwirkung von 1 Mol. KH_2PO_4 auf 1 Mol. KVO_3 intensive Gelbrotfärbung eintritt, dafs aber nicht nur saures Vanadat auskrystallisiert, sondern auch Verbindungen, die Phosphorsäure und Vanadinsäure enthalten, die sogenannten Luteo- und Purpureo-Salze, entstehen. Aufserdem war ersichtlich, dafs die relative Menge dieser Verbindungen von dem Molekularverhältnis beider Stoffe zu einander in folgender Weise abhängt:

KH_2PO_4 1 ccm = 0,033 g		KVO_3 1 ccm = 0.045 g		Ergebnisse
Angew. ccm	Mol.-Zahl	Angew. ccm	Mol.-Zahl	
8.15	1	8.22	2	Rote Krystalle von saurem Vanadat. Kein Luteosalz.[2]
8.96	$1^1/_{10}$	7.81	$1^9/_{10}$	Dasselbe in geringerer Ausbeute; wachsende Mengen von Purpureosalz.
9.78	$1^2/_{10}$	7.40	$1^8/_{10}$	
10.60	$1^3/_{10}$	6.99	$1^7/_{10}$	
11.41	$1^4/_{10}$	6.58	$1^6/_{10}$	
12.23	$1^5/_{10}$	6.17	$1^5/_{10}$	Wenig Vanadat. Gröfsere Mengen von Luteosalz.[2]
13.04	$1^6/_{10}$	5.75	$1^4/_{10}$	Spuren von rotem Vanadat. Luteosalz.
13.86	$1^7/_{10}$	5.34	$1^3/_{10}$	Derselbe Befund.
14.67	$1^8/_{10}$	4.93	$1^2/_{10}$	— —
15.49	$1^9/_{10}$	4.52	$1^1/_{10}$	— — Die Menge des Luteosalzes nimmt ab.
16.30	2	4.11	1	Luteosalz fast verschwunden. Sonst wie vorher.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1530.

[2] Wegen der Bezeichnung „Luteo“ und „Purpureo“ vergl. S. 15.

Die Natur der entstehenden Verbindungen ist aber nicht nur abhängig von der Menge der Ausgangsprodukte, sondern auch von der Art und Weise, wie dieselben zur Einwirkung aufeinander gebracht werden:

Gleichgültig, in welchem Mengenverhältnis Phosphat und Vanadat angewendet werden, erhält man beim Zusammenbringen in der Kälte gelbrote Lösungen, deren Färbung bei dem Verhältnis 2 Mol. Phosphat zu 1 Mol. Vanadat ihr Maximum erreicht. Erwärmt man die Lösungen, so werden sie erst gelb, dann vollständig farblos. Beim Abkühlen erhält man die ursprünglichen Färbungen bei den Lösungen, die Phosphat und Vanadat im Verhältnis von 1 : 2 bis 2 : 1 enthalten. Bei mehr als 2 Mol. Phosphorsäure ist die abgekühlte Lösung braunrot gefärbt, und zwar nimmt diese Färbung bei steigendem Phosphorsäuregehalt unter Bildung von Luteosalz ab.

Hieraus ergiebt sich, dafs man unter folgenden Versuchsbedingungen zu verschiedenen Resultaten kommen mufs.

Mengenverhältnis der aufeinander einwirkenden Körper:	Art der Einwirkung:
1. $2KH_2PO_4 + KVO_3$	a) Vermischen und Konzentration in der Kälte.
2. $KH_2PO_4 + KVO_3$	b) Vermischen in der Kälte, Kochen, Krystallisation in der Kälte.
3. $KH_2PO_4 + 2KVO_3$	c) Eindampfen der Lösungen in der Wärme.

I. Einwirkung von 2 Mol. KH_2PO_4 auf 1 Mol. KVO_3.

A. In der Kälte.

Eine kaltgesättigte Lösung von 39.02 g KVO_3, mit einer ebensolchen von 69.79 g KH_2PO_4 gemischt, färbte sich zuerst rot, dann dunkelrotbraun und liefs sofort ein dunkelrotes krystallinisches Pulver fallen, welches im äufseren dem von Friedheim und Szamatolski beschriebenen Purpureosalz $7K_2O,12V_2O_5,P_2O_5 + 26aq$ entsprach.

Bei weiterer Konzentration über Schwefelsäure schieden sich mehrfach Gemische desselben Körpers mit geringen Mengen der charakteristischen goldglänzenden Tafeln des von Rammelsberg beschriebenen zweifach sauren Vanadats aus, wobei die Färbung der Lösung stets heller wurde und schliefslich in Gelb umschlug. Bei sehr starker Konzentration schieden sich darauf Gemische von Luteosalz mit farblosen Phosphatkrystallen aus, während eine ganz schwach gelblich gefärbte Mutterlauge zurückblieb.

Analysen.

a) Vanadinsäurebestimmungen des Purpureosalzes zeigten, dafs keine einheitliche Verbindung vorlag.

Es verbrauchten				% V_2O_5
0.1360 g	Substanz	17.32 ccm	Thiosulfat	= 64.12
0.1566 g	„	19.72 ccm	„	= 62.96
0.1480 g	„	19.60 ccm	„	= 66.48

(1 ccm = 0.0050 g V_2O_5).

b) Das Luteosalz konnte, da es in äufserst geringen Mengen und innig mit dem Phosphat vermischt auftrat, nicht analysenrein erhalten werden.

c) Das Phosphat konnte an seinem Verhalten gegen Phenolphtaleïn und Kalilauge als KH_2PO_4 erkannt werden.

d) Die nicht krystallisierende gelbliche Mutterlauge ergab nach passender Verdünnung in:

1 ccm 0.0958 } 0.0959 g K_2SO_4 = 0.0512 g K_2O
1 ccm 0.0961 }
1 ccm 0.0708 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.0321 g P_2O_5
1 ccm brauchte 1.91 ccm Thiosulfat = 0.0094 g V_2O_5
(1 ccm = 0.00495 g V_2O_5).

Demnach berechnet sich das Verhältnis von

K_2O	:	V_2O_5	:	P_2O_5
wie 5.31	:	0.52	:	3.19
oder 10	:	1	:	6

und es lag ein Gemenge von

K_2O, V_2O_5, P_2O_5 (Luteosalz) und
$8K_2O$ $4P_2O_5$ = $8K_2HPO_4$ mit
K_2O P_2O_5 = $2KH_2PO_4$ vor.

Ergebnisse:

Neben saurem Vanadat bildet sich hauptsächlich Purpureosalz, während das Luteosalz nur in ganz geringen Mengen auftritt. Die Mutterlauge enthält Diphosphat — ein Beweis dafür, dafs auch hier dem angewendeten Vanadat Basis entzogen wird — und unzersetztes zweifach saures Phosphat, welches somit zum Teil nicht in Reaktion getreten ist.

B. Krystallisation in der Kälte nach vorhergehendem Erwärmen.

Die Lösungen von 139.57 g KH_2PO_4 und 70.86 g KVO_3 wurden in starker Verdünnung, um das sofortige Auskrystallisieren des

schwer löslichen Purpureosalzes zu vermeiden, in der Kälte miteinander vermischt und erwärmt, worauf sich bald nach dem Erkalten tiefrotbraune, beinahe schwarz gefärbte rechteckige Täfelchen ausschieden, die von der nun etwas heller gefärbten Mutterlauge abgesaugt und auf Thon getrocknet wurden. Nach achtwöchentlichem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure war die Färbung wieder dunkler geworden; es fiel ein zweiter reiner, darauf ein mit Luteosalz und Spuren sauren Vanadats verunreinigter Anschufs von Purpureosalz aus, worauf aus der stark eingeengten, rein gelb gefärbten Mutterlauge reines Luteosalz, das nach dem Absaugen auf Thon getrocknet wurde, schliefslich farbloses Phosphat erhalten wurde. Die hinterbleibende Mutterlauge erstarrte zu einem schwach alkalisch reagierenden Brei.

Analysen.

a) Erster Anschufs des Purpureosalzes[1] (unter dem Mikroskop rein befunden):

Es gaben

				Mittel	
0.3526 g Substanz	0.1232 g	K_2SO_4	= 18.87 %	K_2O	18.84
0.7344 g „	0.2522 g	„	= 18.82 %		
0.0711 g „	0.0048 g	$Mg_2P_2O_7$	= 4.32 %	P_2O_5	4.32
0.1738 g „	0.0273 g	Glühverlust	= 15.71 %	H_2O	15.71

Es verbrauchten

0.1151 g Substanz	8.11 ccm	$KMnO_4$	= 61.23 %
(1 ccm $KMnO_4$ = 0.0087 g V_2O_5)			V_2O_5 61.20
0.1204 g Substanz	16.40 ccm	Thiosulfat	= 61.17 %
(1 ccm Thiosulfat = 0.0045 g V_2O_5)			100.67

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

K_2O	:	V_2O_5	:	P_2O_5	:	H_2O
wie 0.200	:	0.335	:	0.30	:	0.873
oder 6.66	:	11.01	:	1	:	29.01.

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung

$13\,K_2O,\ 22\,V_2O_5,\ 2\,P_2O_5 + 58$ aq.

		Berechnet	Gefunden
$13\,K_2O$	1222	18.62	18.84
$22\,V_2O_5$	4012,8	61.14	61.20
$2\,P_2O_5$	284	4.32	4.32
$58\,H_2O$	1044	15.90	15.71

[1] Auf die Natur dieser Körper wird später eingegangen werden; trotz der voneinander abweichenden Zusammensetzung werden sie mit dem gemeinschaftlichen Namen „Purpureosalz“ in der Folge bezeichnet werden.

b) Zweiter Anschufs des Purpureosalzes.

Es gaben:

0.2864 g Substanz 0.0983 g K_2SO_4 = 18.54 % K_2O
0.9066 g „ 0.0531 g $Mg_2P_2O_7$ = 3.75 % P_2O_5
0.1947 g „ 0.0352 g Glühverlust = 18.08 % H_2O

Es verbrauchten:

0.1260 g Substanz 16.43 ccm Thiosulfat = 59.39 % V_2O_5
(1 ccm = 0.0045 g V_2O_5) 99.76

Demnach verhalten sich:

K_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O
wie 1.970 : 3.256 : 0.264 : 10.044 oder
7.46 : 12.33 : 1 : 38.05.

Zusammensetzung:

$15K_2O$, $25V_2O_5$, $2P_2O_5 + 76$ aq.

		Berechnet	Gefunden
$15K_2O$	1410	18 49	18.54
$25V_2O_5$	4560	59.84	59.39
$2P_2O_5$	284	3.72	3.75
$76H_2O$	1368	17.95	18.08

c) Luteosalz.

Es gaben:

				Mittel
0.9290 g Substanz	0.4747 g K_2SO_4	= 27.48%	K_2O	27.48
0.8676 g „	0.3776 g $Mg_2P_2O_7$	= 27.38%	P_2O_5	27.72
0.7195 g „	0.3158 g „	= 28.07%		

Es verbrauchten:

0.2350 g Substanz 18.24 ccm Thiosulfat = 35.78%
0.1362 g „ 10.51 ccm „ = 35.58% } V_2O_5 35.68
(1 ccm = 0.0045 g V_2O_5)
H_2O als Differenz = H_2O: 9.12
100.00

Demnach verhalten sich:

K_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O
wie 0.292 : 0.196 : 0.197 : 0.507 oder
3 : 2 : 2 : 5

Für die Verbindung

$3K_2O$, $2V_2O_5$, $2P_2O_5 + 5$ aq

berechnen sich die Prozentzahlen:

		Berechnet	Gefunden	Differenz
$3\,K_2O$	282	27.62	27.48	0.14
$2\,V_2O_5$	364.8	35.74	35.68	0.06
$2\,P_2O_5$	284	27.82	27,72	0.10
$5\,H_2O$	90	8.82	9.12	0.30

d) Das farblose Phosphat war KH_2PO_4.

e) Die alkalische Reaktion der Mutterlauge zeigt die Anwesenheit von K_2HPO_4 an.

Ergebnisse.

Neben gröfseren Mengen des Purpureosalzes konnte die Bildung eines bisher nicht bekannten Phosphorvanadates:

$$3\,K_2O,\ 2V_2O_5,\ 2\,P_2O_5 + 5\ aq,$$

welches sich den von Friedheim und Szamatolski isolierten

$$K_2O,\ V_2O_5,\ P_2O_5 + 5\ aq \text{ und}$$
$$K_2O,\ 2V_2O_5,\ P_2O_5 + 7\ aq$$

anreiht, festgestellt worden, während überschüssiges KH_2PO_4, sowie durch Alkaliabspaltung aus dem Vanadat gebildetes K_2HPO_4 in der Mutterlauge verblieb.

C. Eindampfen in der Wärme.

Hierbei wurden breiige, gelbbraun gefärbte Massen erhalten, deren Analyse zwecklos erschien, da eine Reinigung nicht durchzuführen war.

II. Einwirkung von 1 Mol. KH_2PO_4 auf 1 Mol. KVO_3.

A. In der Kälte.

Die konzentrierten Lösungen von 27.20 g KH_2PO_4 und 30.44 g KVO_3 färbten sich beim Mischen hellrotgelb. Nach kurzem Stehen über Schwefelsäure schied sich eine gröfsere Menge roten sauren Vanadats, dann ein Gemisch desselben mit äufserst geringen Mengen von Purpureosalz aus.

Aus der Mutterlauge krystallisierte dann ein Gemenge des roten, schon im vorigen Anschufs enthaltenen Vanadats und des goldgelben zweifach sauren Vanadates mit Purpureo- und Luteosalz aus, welch letzteres dann in seidenglänzenden gelben Krusten rein erhalten wurde. Die schwach gelblich gefärbte Mutterlauge war nach

dem Ausscheiden weifser Krystalle zur Syrupkonsistenz konzentriert, ohne Neigung zur Krystallisation zu zeigen.

Analysen.

a) Rotes saures Vanadat.

Es gaben:

		Mittel	Berechnet
0.7242 g Substanz 0.0957 g Glühverlust	= 13.21% H_2O	13.21	13.10
0.5841 g „ 0.3886 g V_2O_5	= 66.53% V_2O_5	66.32	66.38
0.7242 g „ brauchten 53.8 ccm $KMnO_4$	= 66.12% „		
	K_2O als Differenz =	20.47%	20.53
(1 ccm $KMnO_4$ = 0.0089 g V_2O_5)		100.00	

Diese Zahlen ergeben das Verhältnis:

$$K_2O : V_2O_5 : H_2O$$
$$\text{wie } 2.22 : 3.64 : 7.34 \text{ oder}$$
$$1 : 1.64 : 3.31$$
$$= 3 : 5 : 10$$

b) Luteoverbindung.

Es gaben:

		Mittel
0.6878 g Substanz 0.3887 g K_2SO_4	= 30.53% K_2O	30.53
0.5742 g „ 0.0638 g Glühverlust	= 11.11% H_2O	11.11

Es verbrauchten:

0.6335 g Substanz 41.80 ccm Thiosulfat	= 32.99% V_2O_5	32.97
0.5068 g „ 33.39 ccm „	= 32.94% „	
(1 ccm = 0.0050 g V_2O_5)		
	P_2O_5 als Differenz =	25.39%
		100.00

Hiernach verhält sich:

$$K_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O$$
$$\text{wie } 0.325 : 0.181 : 0.179 : 0.617 \text{ oder}$$
$$1.82 : 1 : 1 : 3.45$$
$$= 9 : 5 : 5 : 17$$

Berechnet für:

		Berechnet	Gefunden	Differenz
$9\,K_2O$	846	30.49	30.53	0.04
$5\,V_2O_5$	912	32.88	32.97	0.09
$5\,P_2O_5$	710	25.59	25.39	0.20
$17\,H_2O$	306	11.03	11.11	0.08

c) KH_2PO_4 an der Reaktion erkannt.

d) Die hinterbleibende syrupöse Mutterlauge wurde nicht weiter untersucht.

Ergebnisse.

Es bildet sich vorwiegend saures Vanadat in verschiedenen Sättigungsstufen (2fach-, $1^2/_3$fachsaures); — letzteres ist die von Radau aufgefundene Sättigungsstufe, von welcher auch, wie aus der Tabelle ersichtlich, Salze mit anderen Basen bekannt sind —, dann eine gelb gefärbte Verbindung $9K_2O$, $5V_2O_5$, $5P_2O_5 + 17$ aq, für welche bisher kein Analogon bekannt ist, während in der Mutterlauge jedenfalls K_2HPO_4 vorhanden sein mufs.

B. Einwirkung in der Wärme.

Die Lösung von 27.64 g KVO_3 und 27.20 g KH_2PO_4 wurde auf dem Wasserbade erwärmt, worauf sich nach kurzem Stehen über Schwefelsäure saure Vanadate und, damit gemengt, bei weitem gröfsere Mengen von Purpureosalz, als im vorigen Versuch, ausschieden. Nach Bildung höchst geringer Mengen von Luteosalz entstanden krystallisierte Massen, die mit Spuren des Fünfdrittel-Vanadates gänzlich durchsetzt waren; die fast rein gelb gefärbte Mutterlauge gab nach kurzer Zeit mehrere Anschüsse von krystallisierten weifsen Produkten und erstarrte dann zu weifsen, sternförmigen, neutral reagierenden Krystallaggregaten.

Analysen.

a) Das Purpureosalz war nicht rein zu erhalten.

b) Saures Vanadat: Mit dem oben beschriebenen Fünfdrittel-Vanadat identisch.

c) Der erste Anschufs der weifsen Krystalle wurde mechanisch nach Möglichkeit von beigemengtem Fünfdrittel-Vanadat befreit. Beim Behandeln der nun gleichmäfsig weifsen Substanz mit Wasser wurde ein Teil rot und löste sich dann leicht mit rotgelber Farbe auf, während schwerer lösliche weifse Partikeln zurückblieben, die jedoch beim Erwärmen gleichfalls in Lösung gingen.

Analysenergebnisse.

Es gaben:

0.5001 g	Substanz	0.3262 g	K_2SO_4	= 35.24%	K_2O	35.18
0.5772 g	„	0.3707 g	„	= 35.12%		
0.5001 g	„	0.1950 g	$Mg_2P_2O_7$	= 24.94%	P_2O_5	25.06
0.1334 g	„	0.0525 g	„	= 28.17%		
0.5025 g	„	0.0382 g	Glühverlust	= 7.58%	H_2O	7.68
0.1053 g	„	0.0082 g	„	= 7.78%		

Es verbrauchten:

					Mittel
0.3268 g Substanz	23.00 ccm	Thiosulfat	= 31.93%		
0.1063 g „	7.50 ccm	„	= 32.23%	V_2O_5	32.15%
0.0785 g „	5.72 ccm	„	= 32.30%		100.07

(1 ccm = 0.0046 g V_2O_5).

Es verhalten sich also:

K_2O	:	V_2O_5	:	P_2O_5	:	H_2O	
wie 0.374	:	0.176	:	0.176	:	0.427	oder
2.11	:	1	:	1	:	2.44	
= 19	:	9	:	9	:	22	

Berechnet für:

$19K_2O$, $9V_2O_5$, $9P_2O_5 + 22$ aq.

		Berechnet	Gefunden	Differenz
19 K_2O	1786	35.01	35.18	0.17
9 V_2O_5	1641.6	32.18	32.15	0.03
9 P_2O_5	1278	25.05	25.06	0.01
22 H_2O	396	7.76	7.68	0.08

d) Analyse des zweiten weifsen Produkts. Wie das vorige an der Luft auf Thon getrocknet. Auch hier fand durch Wasser die schon beschriebene Zersetzung statt.

Es gaben:

0.7375 g Substanz	0.5005 g	K_2SO_4	= 36.93%	K_2O	36.93
0.6230 g „	0.3520 g	$Mg_2P_2O_7$	= 36.14%	P_2O_5	36.14
0.2865 g „	0.0410 g	Glühverlust	= 14.31%	H_2O	14.10
0.2729 g „	0.0379 g	„	= 13.89%		[12.74 V_2O_5]
					99.91

Es verbrauchten:

0.2280 g Substanz	6.36 ccm	Thiosulfat	= 12.82%		
0.1815 g „	4.98 ccm	„	= 12.61%	V_2O_5	12.74
0.1524 g „	4.40 ccm	„	= 12.79%		

Dies ergiebt das Verhältnis:

K_2O	:	V_2O_5	:	P_2O_5	:	H_2O	
wie 0.393	:	0.070	:	0.255	:	0.774	oder
5.61	:	1	:	3.64	:	11.06	
= 11	:	2	:	7	:	22	

Berechnet für:

$11K_2O$, $2V_2O_5$, $7P_2O_5 + 22$ aq.

		Berechnet	Gefunden
11 K_2O	1034	37.08	36.93
2 V_2O_5	364.8	13.08	12.74
7 P_2O_5	994	35.64	36.14
22 H_2O	396	14.19	14.10

e) Drittes weifses Produkt. Verhalten beim Lösen wie die beiden Ersten.

Es gaben:

0.5982 g Substanz 0.0838 g Glühverlust = 14.01% H_2O
0.6560 g „ 0.2606 g $Mg_2P_2O_7$ = 25.41% P_2O_5

Es verbrauchten:

0.1486 g Substanz 7.76 ccm Thiosulfat = 23.15% V_2O_5
(1 ccm = 0.0044 g V_2O_5.)
Differenz als K_2O = 37.43% K_2O
100.00

Demnach verhalten sich:

K_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O
wie 0.398 : 0.127 : 0.179 : 0.778 oder
3.13 : 1 : 1.41 : 6.13
= 22 : 7 : 10 : 43

Berechnet für:

$22\,K_2O,\ 7\,V_2O_5,\ 10\,P_2O_5 + 43$ aq.

		Berechnet	Gefunden	Differenz
$22\,K_2O$	2068	37.34	37.43	0.09
$7\,V_2O_5$	1276,8	23.05	23.15	0.10
$10\,P_2O_5$	1420	25.64	25.41	0.23
$43\,H_2O$	774	13.98	14.01	0.03

Ergebnisse.

Abgesehen von gröfseren Mengen von Purpureosalz und saurem Vanadat treten neue weifse Produkte auf, die entschieden, was aus ihrem Verhalten gegen Wasser hervorgeht, als Gemenge anzusprechen sind.

Es verhalten sich in ihnen:

	K_2O	:	V_2O_5	:	P_2O_5 wie
1.	19	:	9	:	9
2.	11	:	2	:	7
3.	22	:	7	:	10,

was gedeutet werden kann als

1. $18\,KVO_3 + 2\,K_2HPO_4 + 16\,KH_2PO_4$
2. $4\,KVO_3 + 4\,K_2HPO_4 + 10\,KH_2PO_4$
3. $14\,KVO_3 + 10\,K_2HPO_4 + 10\,KH_2PO_4$.

Mit zunehmender Konzentration der Mutterlauge hätte sich also den Anschüssen eine gröfsere Menge von K_2HPO_4, welches sich, wie ja bereits wiederholt bewiesen, in derselben befindet, beigemengt, und es würde sich

der verbleibende Rest als Gemenge oder isomorphe Mischung der Ausgangsmaterialien darstellen.

Es wird später auf diese Körper zurückgekommen werden.

C. Eindampfen von 1 Mol. KH_2PO_4 und 1 Mol. KVO_3 in der Wärme.

11.00 g KH_2PO_4 und 11.24 g KVO_3 wurden gemischt und auf dem Wasserbade ohne Unterbrechung eingedampft.

Die in der Wärme farblose Lösung bedeckte sich erst bei sehr hoher Konzentration mit einer gelben Krystallhaut von Luteosalz, welches auch beim Abdampfen zur vollständigen Trocknis als einziges Produkt zurückblieb.

Eine Analyse erschien, da eine Reinigung infolge der Methode der Herstellung ausgeschlossen war, zwecklos, und es wurde daher das Verhalten der farblosen warmen konzentrierten Lösung, sowie dasjenige der erkalteten, wieder gelb gefärbten gegen Reagentien festgestellt.

Die hellgelb gefärbte Lösung der trockenen Masse in wenig Wasser gab in der Wärme mit Alkohol einen starken Niederschlag von Luteosalz, in der Kälte, unter Rotfärbung der Lösung, saures Vanadat.

Baryumchlorid erzeugte in der erwärmten Lösung einen hellen weifsgelben, in der Kälte einen dunklen gelbbraunen Niederschlag; Silbernitrat in der Wärme eine flockige gelbbraune Fällung, in der Kälte eine heller gefärbte, woraus deutlich hervorgeht, dafs auch hier andere Körper als bei den vorigen Versuchen entstehen.

Ein Versuch, die konzentrierte warme Lösung mit Kaliumchlorid oder mit vanadinsaurem Kali umzusetzen, verlief resultatlos, doch sind bestimmte Anzeichen dafür vorhanden, dafs man es hier mit einer einheitlichen Verbindung und keinem Gemenge zu thun hat.

Die Analyse des Rückstandes, welcher ja selbstverständlich die Mengen der Stoffe in dem angewendeten Verhältnisse ergeben mufste, konnte zu keinen Anhaltspunkten führen.

Als aber in weiteren Versuchen die stark eingedampfte Lösung nach Ausscheidung einer grofsen Menge der gelben Verbindung auf dem Heifswassertrichter abgesaugt wurde und die sirupöse, in der Wärme farblose, beim Erkalten gelb, dann gelbrot werdende Lösung analysiert wurde, ergab sich

in 100 ccm derselben 0.8065 g P_2O_5,
mit 201.5 ccm Thiosulfat 0.8995 g V_2O_5
(1 ccm = 0.0045 g V_2O_5).

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis

$$P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 1.$$

Liegt nun in dem gelben Rückstand ein Gemenge vor, so ist dieser Befund in der Mutterlauge nicht zu erklären, denn bei der ungleichen Löslichkeit von KVO_3 und KH_2PO_4 müfsten sich Phosphorsäure und Vanadinsäure anders verhalten, als in den ursprünglich zusammengebrachten Materialien, was nicht der Fall ist.

Die gelbe Masse scheint also eine einheitliche Verbindung von der Zusammensetzung

$$2K_2O,\ P_2O_5,\ V_2O_5$$

zu sein, welche theoretisch nicht ohne Interesse wäre, da sie sich den von Friedheim und Szamatolski dargestellten Verbindungen

$$K_2O,\ V_2O_5,\ P_2O_5 + H_2O = O{=}P\begin{matrix}OK\\OVO_2\\OH\end{matrix}$$

und

$$K_2O,\ 2V_2O_5,\ P_2O_5 = O{=}P\begin{matrix}OK\\OVO_2\\OVO_2\end{matrix}$$

als

$$2K_2O,\ V_2O_5,\ P_2O_5 = O{=}P\begin{matrix}OK\\OK\\OVO_2\end{matrix}$$

anschliefsen würde.

III. Einwirkung von 1 Mol. KH_2PO_4 auf 2 Mol. KVO_3.

A. In der Kälte.

30.44 g KVO_3 gaben mit 13.60 g KH_2PO_4 eine intensiv rote Lösung, die bald ein Gemisch von wenig Purpureosalz und goldgelben Tafeln des zweifach sauren Vanadats abschied, worauf sich in gröfseren Mengen nur das letztere und das Fünfdrittel-Vanadat bildete. Aus der dickflüssigen Mutterlauge wurden schliefslich weifse rosettenförmige Krystallkrusten abgeschieden, die jedoch weder durch Auspressen zwischen Filtrierpapier, noch durch Abschleudern oder Trocknen auf Thon von der anhängenden Flüssigkeit gänzlich befreit werden konnten, während eine dickflüssige, durch reduzierende Einwirkungen schwach grün gefärbte Mutterlauge zurückblieb.

Analysenergebnisse.

a) Saures Vanadat.

b) Verhältnis der Komponenten in der nicht zu reinigenden Krystallmasse:

1 ccm Lösung gab 0.0211 g K_2SO_4,
„ „ „ 0.0051 g $Mg_2P_2O_7$
„ brauchte 3.39 ccm Thiosulfat
(1 ccm = 0.0050 g V_2O_5).

Demnach verhalten sich

$$\begin{array}{l} K_2O : V_2O_5 : P_2O_5 \\ = 0.121 : 0.093 : 0.023 \text{ oder} \\ 5 : 4 : 1. \end{array}$$

c) Grüngelbliche Mutterlauge.

Verhältnisbestimmung.

1 ccm Lösung gab 0.1045 g K_2SO_4,
„ „ „ 0.0347 g $Mg_2P_2O_7$,
„ brauchte 4.38 ccm Thiosulfat
(1 ccm = 0.0050 g V_2O_5).

Dem entspricht das Verhältnis

$$\begin{array}{l} K_2O : V_2O_5 : P_2O_5 \\ = 60 : 12 : 15.6 \text{ oder} \\ 5 : 1 : 1.3 \\ = 15 : 3 : 4. \end{array}$$

Ergebnisse.

Es entsteht fast nur saures Vanadat, kein Luteosalz, und eine weifse Krystallmasse

$$5K_2O,\ 4V_2O_5,\ P_2O_5,$$

die betrachtet werden kann als

$$4(K_2O,\ V_2O_5) + K_2O,\ P_2O_5 = 4KVO_3 + KH_2PO_4,$$

d. h. als Gemenge oder isomorphe Mischung der Komponenten, und es hinterbleibt in der Mutterlauge ein Gemenge von neutralem Vanadat und dreibasischem Phosphat, denn es ist

$$\begin{array}{l} 15K_2O,\ 3V_2O_5,\ 4P_2O_5 \\ = 3(K_2O,\ V_2O_5) + 4(3K_2O,\ P_2O_5) \\ = \quad 3KVO_3 \quad + \quad 4K_3PO_4. \end{array}$$

Dafs in der Mutterlauge neutrales Phosphat vorhanden ist, ging auch aus der stark alkalischen Reaktion derselben hervor.

B. Die Komponenten miteinander erwärmt und dann zur Krystallisation gestellt.

Angewendet wurden 13.60 g KH_2PO_4 und 27.64 g KVO_3.

Beim Erwärmen verschwand wiederum die beim Zusammenbringen der Lösungen in der Kälte eintretende Rotfärbung, um beim Erkalten wieder aufzutreten.

Über Schwefelsäure wurde mehrmals ein Gemenge von etwas Purpureosalz mit zweifach saurem und dem Fünfdrittel-Vanadat, dann letzteres allein in gröfseren Mengen erhalten. Aus der Mutterlauge sonderten sich wieder weifse Krystallaggregate ab, während der verbleibende Rest derselben keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

Analysen.

a) Fünfdrittel-Vanadat.

b) Weifse Krystallmassen. Dieselben zeigten beim Lösen in Wasser die oben beschriebenen Farbenveränderungen.

Es gaben:

					Mittel
1.4953 g Substanz	0.9236 g K_2SO_4	= 33.36 %	} K_2O	33.39	
0.9374 g „	0.5799 g „	= 33.42 %			
0.6058 g „	0.1127 g $Mg_2P_2O_7$	= 11.89 %	} P_2O_5	12.02	
0.8911 g „	0.1694 g „	= 12.16 %			
0.4240 g „	0.0430 g Glühverlust	= 10.14 %	} H_2O	10.21	
0.6661 g „	0.0685 g „	= 10.28 %			
				[44.03 V_2O_5]	
				99.65	

Es verbrauchten:

0.4132 g Substanz 36.35 ccm Thiosulfat = 44.03 % V_2O_5
(1 ccm = 0.0050 g V_2O_5).

Das entsprechende Verhältnis von

K_2O	: V_2O_5	: P_2O_5	: H_2O	ist
0.355	: 0.241	: 0.085	: 0.566	oder
4.18	: 2.84	: 1	: 6.66,	
= 25	: 17	: 6	: 40.	

c) Verhältnisbestimmung in der Mutterlauge.

1 ccm Lösung gab 0.0557 g K_2SO_4,
„ „ „ 0.0298 g $Mg_2P_2O_7$,
„ brauchte 1.99 ccm Thiosulfat
(1 ccm = 0.0049 g V_2O_5).

Also verhalten sich:

$$\begin{aligned} & K_2O : V_2O_5 : P_2O_5 \\ = \; & 320 : 54 : 134 \text{ oder} \\ & 6 : 1 : 2.5 \\ = \; & 12 : 2 : 5. \end{aligned}$$

Ergebnisse.

Neben grofsen Mengen sauren Vanadats wurde eine weifse Krystallmasse erhalten, die sich in ihrer Natur den oben beschriebenen Gemengen anschliefst.

Denn die Analysenergebnisse

$$25K_2O,\ 17V_2O_5,\ 6P_2O_5$$

lassen sich deuten als

$$17(K_2O,\ V_2O_5) + 2(2K_2O,\ P_2O_5) + 4(K_2O,\ P_2O_5),$$

d. h. als durch 4 Mol. K_2HPO_4 verunreinigtes Gemenge oder isomorphe Mischung von 17 Mol. KVO_3 und 4 Mol. KH_2PO_4.

Die hinterbleibende Mutterlauge enthält ein Gemenge von normalem Vanadat und Dikaliumphosphat. Denn es ist

$$\begin{aligned} & 12K_2O,\ 2V_2O_5,\ 5P_2O_5 \\ = \; & 2(K_2O,\ V_2O_5) + 5(2K_2O,\ P_2O_5) \\ = \; & 4KVO_3 + 10K_2HPO_4. \end{aligned}$$

C. Eindampfen von 2 Mol. KVO_3 mit 1 Mol. KH_2PO_4 in der Wärme

gab einen schmierigen gelbweifsen Krystallbrei, dessen Analyse zu keinem Resultat führen konnte. —

Die bei den Versuchen mit wechselnden Mengen von normalem Kaliumvanadat und zweifach saurem Phosphat erhaltenen Ergebnisse seien in der folgenden Übersicht zusammengefafst.

C. Darstellung der in A und B erhaltenen und ähnlicher Produkte nach anderen Methoden.

Die im folgenden Teile der Arbeit beschriebenen Versuche sind auf Grund theoretischer, sich aus den im vorstehenden mitgeteilten Ergebnissen ableitender Erwägungen angestellt. Diese — ihre gütige Mitteilung verdanke ich, ebenso wie die bereits früher angeführten, Herrn Dr. Friedheim — sind an den entsprechenden Stellen eingeschaltet.

Vter Versuch No.	Zur Einwirkung gelangte Molekülzahl	Art der Einwirkung	Erhaltene Produkte 1	2	3	4	5	6
I A	$2KH_2PO_4$ + $1KVO_3$	In der Kälte	Viel Purpureosalz nicht homogen	Spur Luteosalz	Wenig Zweifach-Vanadat K_2O, $2V_2O_5$	Viel Zweifachsaures Phosphat K_2O, $2H_2O$, P_2O_5	Mutterlauge enthält K_2O, V_2O_5, P_2O_5, K_2HPO_4 und KH_2PO_4	—
I B	—	Erwärmt, dann Krystallisation in der Kälte	Viel Purpureosalz I $13K_2O$, $22V_2O_5$, $2P_2O_5 + 58aq.$	Purpureosalz II $15K_2O$, $25V_2O_5$, $2P_2O_5 + 76aq.$	Viel Luteosalz $3K_2O$, $2V_2O_5$, $2P_2O_5 + 5aq.$	Viel Zweifachsaures Phosphat	Mutterlauge enthält K_2HPO_4	—
I C	—	In der Wärme	Breiige gelbbraune Masse	—	—	—	—	—
II A	$1KH_2PO_4$ + $1KVO_3$	In der Kälte	Viel Fünfdrittel-Vanadat $3K_2O$, $5V_2O_5 + 10aq.$	Viel Zweifach-Vanadat	Spur Purpureosalz	Viel Luteosalz $9K_2O$, $5V_2O_5$, $5P_2O_5 + 17aq.$	Viel Zweifachsaures Phosphat	Mutterlauge enthält K_2HPO_4
II B	—	Erwärmt, dann Krystallisation in der Kälte	Viel Purpureosalz unrein	Viel Fünfdrittel-Vanadat	Weifse Krystalle $18KVO_3 + 2K_2HPO_4 + 16KH_2PO_4$	Weifse Krystalle $4KVO_3 + 4K_2HPO_4 + 10KH_2PO_4$	Weifse Krystalle $14KVO_3 + 10K_2HPO_4 + 10KH_2PO_4$	Mutterlauge enthält KVO_3 und K_2HPO_4
II C	—	In der Wärme	Luteosalz $2K_2O$, V_2O_5, P_2O_5	—	—	—	—	—
III A	$1KH_2PO_4$ + $2KVO_3$	In der Kälte	Fünfdrittel-Vanadat	Weifse rosettenförmige Krystallkrusten $4KVO_3 + KH_2PO_4$	Mutterlauge enthält $3KVO_3$ und $3K_3PO_4$	—	—	—
III B	—	Erwärmt, dann Krystallisation in der Kälte	Fünfdrittel-Vanadat	Weifse Krystallkrusten $17KVO_3 + 4K_2HPO_4 + 4KH_2PO_4$	Mutterlauge enthält $4KVO_3$ und $10K_2HPO_4$	—	—	—
III C	—	In der Wärme	Gelbweifser Krystallbrei nicht analysiert	—	—	—	—	—

Im höchsten Grade auffällig mufs es erscheinen, dafs, während von Friedheim und Szamatolski durch Auflösen von Vanadinsäure in warmen konzentrierten Lösungen der Phosphate RH_2PO_4 konstant zusammengesetzte Purpureosalze $7K_2O,\ P_2O_5,\ 12V_2O_5 + 26aq$ und $7(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 12V_2O_5 + 26aq$ erhalten wurden (vergl. S. 15), unter den geschilderten Versuchsbedingungen zwar äufserlich ganz gleiche, in der Zusammensetzung jedoch gänzlich verschiedene Purpureoverbindungen

$$13K_2O,\ 2P_2O_5,\ 22V_2O_5 + 58aq$$
$$15K_2O,\ 2P_2O_5,\ 25V_2O_5 + 76aq$$

entstanden.

Friedheim betrachtete nun die nach der Formel

$$7R_2O,\ P_2O_5,\ 12V_2O_5 + 26aq$$

zusammengesetzten Verbindungen nicht, wie bisher üblich, als Salze einer 7-basischen, nicht isolierbaren komplexen Phosphorvanadinsäure $7H_2O,\ P_2O_5,\ 12V_2O_5$, sondern als Doppelsalze

$$5R_2O,\ 12V_2O_5 + 2R_2O,\ H_2O,\ P_2O_5 + 25aq:$$
oder $2(R_2HPO_4)$
[$2^2/_5$-Vanadat und einfach saures Phosphat].

Die Formeln der jetzt erhaltenen Verbindungen lassen sich nun zwar ebenfalls, wie folgt, zerlegen:

$$\begin{aligned} &13K_2O,\ 2P_2O_5,\ 22V_2O_5 + 58aq \\ &\quad = 9K_2O,\ 22V_2O_5 + 4K_2O,\ 2H_2O,\ 2P_2O_5 + 56aq \\ &\quad = 9K_2O,\ 22V_2O_5 + \quad 4K_2HPO_4 \quad + 56aq \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} &15K_2O,\ 2P_2O_5,\ 25V_2O_5 + 76aq \\ &\quad = 11K_2O,\ 25V_2O_5 + 4K_2O,\ 2H_2O,\ 2P_2O_5 + 74aq \\ &\quad = 11K_2O,\ 25V_2O_5 + \quad 4K_2HPO_4 \quad + 74aq, \end{aligned}$$

was zu deren Auffassung als Doppelsalze von unbekannten Sättigungsstufen der Vanadinsäure mit Phosphaten führen würde; aber es ist aus mehr als einem Grunde[1] äufserst zweifelhaft, dafs die früher ausgesprochene Ansicht sich auf diese Körper übertragen und überhaupt aufrecht erhalten läfst.

Es scheint nun allerdings mehr als Zufall zu sein, dafs, wenn man die Teilung der Formeln in dem angegebenen Sinne durchführt, in dem dabei als saures Vanadat auftretenden Teil das Verhältnis

[1] Hervorgehoben sei nur, dafs ja auch die Natur der sauren Vanadate an sich noch rätselhaft erscheint, und dafs der unsichere Begriff von Molekülverbindungen möglichst bei der Erklärung zu vermeiden ist.

von Basis zu Säure sich fast immer genau gleich stellt, denn es ist in

$$\begin{array}{ll} 5R_2O,\ 12V_2O_5 & R_2O : V_2O_5 = 1 : 2.40, \\ 9R_2O,\ 22V_2O_5 & R_2O : V_2O_5 = 1 : 2.44, \\ 11R_2O,\ 25V_2O_5 & R_2O : V_2O_5 = 1 : 2.28 \end{array}$$

was zu der Auffassung führen kann, dafs man es in den Purpureoverbindungen mit isomorphen Mischungen von Fünfzwölftel-Vanadaten und einfach sauren Phosphaten zu thun habe, aber es ergeben sich noch einfachere Beziehungen, wenn man von der Annahme ausgeht, dafs in ihnen lediglich saure Vanadate vorliegen, in denen ein Teil der Vanadinsäure isomorph durch Phosphorsäure vertreten wird.

Dann stellen sich die Körper dar als

$$\begin{array}{llll} 7R_2O,\ P_2O_5,\ 12V_2O_5 = & 7R_2O,\ 13(P,V)_2O_5 & P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 12 \\ 13R_2O,\ 2P_2O_5,\ 22V_2O_5 = & 13R_2O,\ 24(P,V)_2O_5 & P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 11 \\ 15R_2O,\ 2P_2O_5,\ 25V_2O_5 = & 15R_2O,\ 27(P,V)_2O_5 & P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 12.5 \end{array}$$

und deren nahe Beziehung zu einander kommt wieder zum Ausdruck, wenn man das Verhältnis von Basis zu X_2O_5 berechnet, denn es ist in

$$\begin{array}{lll} 7R_2O,\ 13X_2O_5 & R_2O : X_2O_5 = 1 : 1.86 & P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 12 \\ 13R_2O,\ 24X_2O_5 & R_2O : X_2O_5 = 1 : 1.83 & P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 11 \\ 15R_2O,\ 27X_2O_5 & R_2O : X_2O_5 = 1 : 1.80 & P_2O_5 . V_2O_5 = 1 : 12.5 \end{array}$$

Die sämtlichen Verbindungen entsprechen dann sehr nahe $^9/_5$-Vanadaten, und deren Auffassung als isomorphe Mischung wird noch dadurch unterstützt, dafs z. B., wie in Versuch V, I A, S. 28, gezeigt ist, der Vanadinsäuregehalt konstant wechselt und die Krystalllamellen unter dem Mikroskop verschiedene Farbenabstufungen zeigen.

Auch in den natürlich vorkommenden Vanadaten ist stets, wie in den hier vorliegenden Verbindungen, sehr wenig Phosphorpentoxyd auf viel Vanadinsäure vorhanden. So verhält sich im Eusynchit[1] $As_2O_5 : P_2O_5 : V_2O_5 = 0.44 : 1.6 : 26.5$, also $(AsP)_2O_5 : V_2O_5 = 2.04 : 26.5 = 1 : 13$; im Vanadinit[2] ist $P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 15$, im Cuprodescloizit[3] $As_2O_5 : P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 1 : 100$.

Bei der rätselhaften Natur der sauren Vanadate — nur von Fock rührt[4] ein Versuch her, dieselben unter Hereinziehung des Wassers in die Formel als isomorphe Mischungen normaler Vanadate

[1] Rammelsberg, *Mineralchemie* **290**. — [2] Ibid. **292**.
[3] Rammelberg, *Ber. Berl. Akad.* 1883. **1215**.
[4] *Zeitschr. f. Krist. etc.* **17**, 1.

mit freier Säure zu erklären — und bei dem hohen Molekulargewicht der betreffenden Körper, welches zur Folge hat, dafs kleine Differenzen in den Analysenergebnissen zu grofsen Unterschieden in den Formeln führen, erscheint es zur Zeit wohl nicht statthaft, aus den wenigen erhaltenen Resultaten allgemeine, allerdings ziemlich naheliegende Schlufsfolgerungen zu ziehen; aber es war zu versuchen, ob es nicht gelänge, Purpureoverbindungen darzustellen, die sich von bekannten Sättigungsstufen der Vanadinsäure, in denen ein Teil der letzteren durch Phosphorsäure vertreten erscheint, ableiten.

Diese Überlegungen führten zur Anstellung der folgenden Versuche:

I. Purpureoverbindungen.

Die von Friedheim und Szamatolski untersuchten Purpureoverbindungen waren durch Behandeln von Ammonphosphat mit Vanadinsäure, Ammonvanadat mit Phosphorsäure, oder von Gemengen von Ammonphosphat und Vanadat mit Salpetersäure dargestellt, die nach ersterer Methode erhaltenen analysiert, die übrigen, äufserlich gleichen für damit identisch erachtet worden.

Um die aus Kaliumvanadat und Phosphorsäure entstehenden Körper zu erhalten, wurde zu der noch warmen Lösung von 30 g KVO_3 in möglichst wenig Wasser so lange titrierte Phosphorsäurelösung (1 ccm = 0.0516 g P_2O_5) zugesetzt, bis der hierbei entstehende braunrote Niederschlag von Phosphorvanadinsäure vollständig gelöst war, wozu im ganzen 150.5 ccm der Phosphorsäurelösung erforderlich waren.[1]

Schon während des Zusatzes der Phosphorsäure fiel mikrokrystallinisches, nicht wieder in Lösung gehendes Purpureosalz aus, welches nach Beendigung der Reaktion abgesaugt und auf Thon getrocknet wurde. Die durch Eindampfen erheblich konzentrierte Lösung ergab zwei weitere, ebenso behandelte Abscheidungen, die jedoch eine etwas hellere Färbung zeigten. Auch diese Produkte waren sämtlich nicht homogen.

Analysen.

I. Fraktion.

Es gaben:

0.0787 g Substanz 0.0141 g Glühverlust = 17.92% H_2O.

[1] In der tiefschwarzroten Lösung befanden sich also Vanadinsäure und Phosphorsäure im Verhältnis von ca. 2.5 : 1.

Es brauchten:

0.7702 g Substanz 10.30 ccm Thiosulfat = 59.50% V_2O_5
0.1029 g Substanz 13.90 ccm Thiosulfat = 60.80% V_2O_5
0.1099 g Substanz 15.04 ccm Thiosulfat = 61.59% V_2O_5
(1 ccm = 0.0045 g V_2O_5).

II. Fraktion.

Es gaben:

0.0842 g Substanz 0.0142 g Glühverlust = 16.86% H_2O.

Es verbrauchten

0.1012 g Substanz 13.42 ccm Thiosulfat = 59.14% V_2O_5
(1 ccm = 0.0045 g V_2O_5).

III. Fraktion.

Es brauchten:

0.0760 g Substanz 9.62 ccm Thiosulfat = 56.45% V_2O_5
0.0768 g Substanz 9.95 ccm Thiosulfat = 58.31% V_2O_5
(1 ccm = 0.0045 g V_2O_5).

Derselbe Versuch wurde nun derart wiederholt, dafs in dreifach verdünnter Lösung ebenso verfahren, aber nach Beendigung des Zusatzes der Phosphorsäure etwa fünf Minuten lang anhaltend gekocht wurde, wodurch sich die Lösung viel dunkler färbte, und zwar beim Erkalten gröfsere Mengen Purpureosalz ausschied, die aber sämtlich leider mit Fünfdrittel-Vanadat durchsetzt waren und daher nicht analysenrein erhalten werden konnten.

Versuch, die Purpureoverbindung

$7K_2O$, $12V_2O_5$, P_2O_5

aus einer Phosphat- und Vanadatlösung durch Zusatz der berechneten Menge Salpetersäure darzustellen.

Wenn zu einer Lösung von 1 Mol. K_2O, 2 H_2O,P_2O_5 und 12 Mol. K_2O, V_2O_5 gerade soviel Salpetersäure hinzugesetzt wird, dafs $6K_2O$ in $12KNO_3$ übergeführt werden, stehen die übrigen Komponenten in der Lösung genau im Verhältnis

$$7K_2O : 12\ V_2O_5 : P_2O_5,$$

also wie in der gesuchten Verbindung.

Es wurden dementsprechend 2.72 g zweifach sauren Kaliumphosphats und 35.41 g normalen Kaliumvanadats in wenig Wasser gelöst, gemischt und zu der gelb gefärbten Lösung 120 ccm Normal-

salpetersäure hinzugesetzt, wobei unter Braunrotfärbung der Lösung ein Niederschlag von Phosphorvanadinsäure entstand, der durch Umrühren wieder in Lösung gebracht wurde.

Während der Dauer der Reaktion ausgefallenes, sehr gleichmäfsig gefärbtes Purpureosalz wurde abfiltriert und auf Thon getrocknet. Trotz mehrwöchentlichen Stehens über Schwefelsäure trat keine weitere Krystallisation ein.

Bei der Schwerlöslichkeit des Purpureosalzes war aber die Bildung grofser Mengen desselben zu erwarten. Da dies nicht der Fall war, hingegen bei weiterem Zusatz von Salpetersäure zur Mutterlauge wieder Phosphorvanadinsäure sich ausschied, wurde damit fortgefahren, bis der erwähnte Niederschlag nicht mehr auftrat.

Jetzt wurden beim Stehen über Schwefelsäure fünf in sich homogen, aber aufsergewöhnlich stark purpurrot gefärbte Verbindungen erhalten.

Die Analyse der I. Fraktion führte zu folgenden Ergebnissen:

Es gaben.

			Mittel
0.2587 g Substanz 0.0896 g K_2SO_4	= 18.71 %	K_2O	18.71
0.2587 g Substanz 0.0329 g $Mg_2P_2O_7$	= 8.13 %	P_2O_5	8.13
0.0941 g Substanz 0.0171 g Glühverl.	= 18.17 %	H_2O	18.28
0.0767 g Substanz 0.0141 g Glühverl.	= 18.38 %		

Es verbrauchten:

0.1004 g Substanz 18.47 ccm Thiosulfat	= 83.52 %	V_2O_5	82.92
0.0851 g Substanz 15.42 ccm Thiosulfat	= 82.27 %		
0.0912 g Substanz 16.67 ccm Thiosulfat	= 82.98 %		
			128.04.

Das erhebliche Plus der Analyse ist durch die Anwesenheit von Salpetersäure zu erklären.[1] Dieselbe bedingt einmal bei der Bestimmung der Vanadinsäure durch Destillation infolge von Chlorentwickelung, dafs der Gehalt an Vanadinsäure zu hoch gefunden

[1] Ihre Gegenwart wurde erkannt durch Ausfällen der wässerigen Lösung mit Barythydrat, Abfiltrieren des gefällten phosphorsauren und vanadinsauren Baryts, Abscheidung des überschüssigen Baryums im Filtrat durch Kohlensäure und Prüfung des Filtrats vom Baryumkarbonat mit Diphenylamin oder Eisen oxydulsalz. Eine direkte Prüfung auf Salpetersäure mit den genannten Reagentien ist nicht durchführbar, weil auch Vanadinsäure mit Diphenylamin reagiert und Eisenoxydulsalze von ihr oxydiert werden.

wird, sodann bei der Wasserbestimmung infolge möglicher Verflüchtigung gleichfalls ein zu hohes Resultat.

Es wurde ferner gefunden

für Fraktion II:

Es verbrauchten:

0.1061 g	Substanz	16.90 ccm	Thiosulfat	= 71.04 %	V_2O_5,
0.0575 g	„	8.68 ccm	„	= 67.60 %	„
0.1923 g	„	31.20 ccm	„	= 72.69 %	„
0.2136 g	„	36.40 ccm	„	= 76.35 %	„
0.1970 g	„	32.50 ccm	„	= 73.92 %	„
0.2247 g	„	37.75 ccm	„	= 75.20 %	„

Für Fraktion III:

Es gaben:

0.7473 g	Substanz	0.2878 g	K_2SO_4	= 20.80 %	K_2O,
0.1637 g	„	0.0284 g	Glühverlust	= 17.35 %	H_2O,
0.1759 g	„	25.80 ccm	Thiosulfat	= 65.42 %	V_2O_5,
0.1740 g	„	26.50 ccm	„	= 67.93 %	„
0.2132 g	„	32.90 ccm	„	= 68.82 %	„
0.2028 g	„	31.39 ccm	„	= 69.03 %	„

Resultate, die erkennen lassen, dafs auch hier keine einheitlichen Verbindungen vorliegen. Es scheint durchaus die Annahme gerechtfertigt, dafs die Salpetersäure nicht nur accessorisch vorhanden ist. Bei der in der Einleitung hervorgehobenen Stellung im periodischen System, bei der Gleichheit der Oxydformeln

$$N_2O_5 \qquad V_2O_5 \qquad P_2O_5$$

können hier möglicherweise Mischungen von Salzen derselben vorliegen, deren Aufklärung, wenn überhaupt möglich, mit nicht zu unterschätzenden Schwierigkeiten verbunden sein wird.

Umkrystallisationsversuch bisher erhaltener Purpureoverbindungen.

Demnächst wurde versucht, durch Umkrystallisieren sämtlicher in den Versuchen des ersten Teils erhaltenen Purpureoverbindungen zu einem einheitlichen Produkt zu gelangen. Es wurde eine siedend heifse, gesättigte Lösung derselben hergestellt, von dem nicht gelösten Teil schnell abfiltriert und beim Erkalten der Mutterlauge wurden zwei Anschüsse erhalten; die Analyse erwies deren Identität.

Anschufs I.

Es gaben:

					Mittel
0.7413 g Substanz	0.2391 g K_2SO_4	= 17.42 %	K_2O	}	17.40
0.3391 g „	0.1092 g „	= 17.39 %	„	}	
0.8857 g „	0.0489 g $Mg_2P_2O_7$	= 3.53 %	P_2O_5	}	3.59
1.3149 g „	0.0753 g „	= 3.66 %	„	}	
0.3160 g „	0.0602 g Glühverlust	= 19.05 %	H_2O	}	19.01
0.3124 g „	0.0592 g „	= 18.95 %	„	}	
0.1376 g „	0.0262 g „	= 19.04 %	„	}	

Es brauchten

0.2964 g Substanz	35.91 ccm Thiosulfat	= 59.93 %	V_2O_5	}	59.95
0.2285 g „	27.70 ccm „	= 59.96 %	„	}	
	(1 ccm = 0.0050 g V_2O_5).				99.95.

Anschufs II.

Es verbrauchten

0.2476 g Substanz	30.10 ccm Thiosulfat	= 60.14 %	V_2O_5	
0.3841 g „	46.71 ccm „	= 60.16 %	„	
	(1 ccm = 0.0049 g V_2O_5).			

Hieraus das Verhältnis:

K_2O	: V_2O_5	: P_2O_5	: H_2O	wie
18.51	: 32.87	: 2.53	: 105.61	oder
7.32	: 12.99	: 1	: 41.74	gleich
22	: 39	: 3	: 125.	

Berechnet für die Formel

$22K_2O, 39V_2O_5, 3P_2O_5 + 125$ aq:

		Berechnet	Gefunden	Differenz
$22K_2O$	2068	17.44	17.40	0.04
$39V_2O_5$	7113.6	59.99	59.95	0.04
$3P_2O_5$	426	3.59	3.59	0.00
$125H_2O$	2250	18.97	19.01	0.04.

Hier verhält sich $K_2O : X_2O_5 = 1 : 1.9$, also sehr annähernd sowohl wie 1 : 1.8, gleich den vorigen Versuchen, als auch wie 1 : 2 gleich dem bekannten Divanadat, und $V_2O_5 : P_2O_5 = 1 : 13$.

Darstellung von Purpureosalz durch Einwirkung von Kaliumphosphat auf saures Vanadat.

Die im ersten Teil der Arbeit beschriebenen Purpureoverbindungen, deren Formel, wie gezeigt, so zerlegt werden konnte, dafs ein Teil fast genau einem Neunfünftel-Vanadat entspricht, waren

derartig entstanden, dafs dem angewendeten normalen Vanadat durch das saure Phosphat zunächst Basis entzogen wurde, also etwa aus $9(R_2O,\ V_2O_5) - 4R_2O\ 5R_2O,\ 9V_2O_5$ entstand.

Eine bessere Ausbeute derartiger Körper mufste erhalten werden, wenn man von Anfang an das Phospat auf ein saures Vanadat wirken liefs. Hierzu wurde das nach Radaus Angaben hergestellte fünfdrittelvanadinsaure Kalium angewendet, welches sich gemäfs der Gleichung

$$9\,(3\,R_2O,\ 5\,V_2O_5) - 2\,R_2O = 5\,(5\,R_2O,\ 9\,V_2O_5)$$

verwandeln mufste.

Die kaltgesättigte Lösung von ca. 30 g Vanadat wurde mit etwa 5 g KH_2PO_4 einige Minuten lang gekocht, wobei sie sich schwarzrot färbte. Nach allmählichem Abkühlen wurde jedoch nur eine kleine Menge gut krystallisierten, reinen Purpureosalzes erhalten, darauf nur durch Luteosalz verunreinigte Produkte.

Analyse des I. Produkts.

Es gaben:

0.3485 g Substanz 0.1226 g K_2SO_4 = 19.02% K_2O
0.1090 g „ 0.0144 g Glühverlust = 13.21% H_2O

Es verbrauchten:

0.1821 g Substanz 23.35 ccm Thiosulfat = 64.11% V_2O_5
(1 ccm = 0.0050 g V_2O_5)
P_2O_5 als Differenz = 3.66% P_2O_5
100.00

Hiernach verhalten sich:

	K_2O	:	V_2O_5	:	P_2O_5	:	H_2O	
wie	2.02	:	3.51	:	0.26	:	7.34	oder
	7.84	:	13.62	:	1	:	28.44.	

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung

$$16\,K_2O,\ 27\,V_2O_5,\ 2\,P_2O_5 + 57\ aq.$$

		Berechnet	Gefunden
$16\,K_2O$	1504	19.43	19.02
$27\,V_2O_5$	4924.8	63.64	64.11
$2\,P_2O_5$	284	3.67	3.66
$57\,H_2O$	1026	13.26	13.21

also $R_2O : X_2O_5 = 1 : 1.81$ ($P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 13.5$).

Bei einem zweiten Versuch wurde ganz ebenso gearbeitet, nur die ganze Operation auf dem siedenden Wasserbade vorgenommen

und soweit eingedampft, bis ein herausgenommener Tropfen der Lösung gleich krystallinisch erstarrte.

Es wurden zwei Anschüsse erhalten.

I. Anschufs.

Analyse.

Es gaben:

0.3557 g Substanz	0.1127 g K_2SO_4	= 17.12% K_2O		17.12
0.6853 g „	0.0466 g $Mg_2P_2O_7$	= 4.35% P_2O_5		4.35
0.2374 g „	0.0438 g Glühverlust	= 18.45% H_2O	}	18.22
0.2212 g „	0.0398 g „	= 17.99% „	}	

Es verbrauchten:

0.1971 g Substanz	26.21 ccm Thiosulfat	= 60.41% V_2O_5	}	
0.1731 g „	23.07 ccm „	= 60.54% „	}	60.52
0.0995 g „	13.30 ccm „	= 60.69% „	}	
0.0883 g „	11.76 ccm „	= 60.46% „	}	
(1 ccm = 0.0045 g V_2O_5)				100.21

Es verhalten sich.

$$\begin{aligned} K_2O &: V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O \\ = 1.820 &: 3.310 : 0.306 : 10.130 \text{ oder} \\ 5.95 &: 10.82 : 1 : 33.10. \end{aligned}$$

Hieraus wurde die Zusammensetzung berechnet:

$6K_2O, 11V_2O_5, P_2O_5 + 33$ aq.

	Berechnet	Gefunden	Differenz
$6K_2O$	17.06	17.12	0.06
$11V_2O_5$	60.68	60.52	0.16
P_2O_5	4.29	4.35	0.06
$33H_2O$	17.96	18.22	0.26

II. Anschufs.

Analyse.

Es gaben:

0.6021 g Substanz	0.1938 g K_2SO_4	= 17.38% K_2O
0.6021 g „	0.0344 g $Mg_2P_2O_7$	= 3.65% P_2O_5
0.1975 g „	0.0348 g Glühverlust	= 17.62% H_2O

Es verbrauchten:

0.1690 g Substanz	22.88 ccm Thiosulfat	= 61.46	}	61.39% V_2O_5
0.1779 g „	24.03 ccm „	= 61,32	}	
(1 ccm = 0.0045 g V_2O_5)				100.04

Es verhalten sich also:

$$\begin{aligned} &K_3O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O \\ = &\ 1.85 : 3.37 : 0.257 : 9.79 \text{ oder} \\ &\ 7.10 : 13.11 : 1 : 38.09. \end{aligned}$$

Berechnet für:

$$7\,K_2O,\ 13\,V_2O_5,\ P_2O_5 + 38 \text{ aq.}$$

		Berechnet	Gefunden	Differenz
$7\,K_2O$	658	17.07	17.38	0.31
$11\,V_2O_5$	2006.4	61 51	61.39	0.12
P_2O_5	142	3.68	3.65	0.03
38 aq	684	17.74	17.62	0.12

Hiermit war nun in der That das gesteckte Ziel erreicht: Es ist in Anschufs I:

$$K_2O : X_2O_5 = 6 : 12 = 1 : 2 \text{ und } P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 11,$$

in Anschufs II:

$$K_2O : X_2O_5 = 7 : 14 = 1 : 2 \text{ und } P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 13.$$

Es stellt sich also dar:

Anschufs I als:

$$11\,(K_2O,\ 2V_2O_5) + K_2O,\ 2\,P_2O_5,$$

und Anschufs II als:

$$13\,(K_2O,\ 2V_2O_5) + K_2O,\ 2\,P_2O_5,$$

d. h. beide als das bekannte Divanadat des Kaliums, in dem ein Teil der Vanadinsäure isomorph durch Phosphorsäure vertreten ist.

II. Weifse Verbindungen.

Beim Zusammenbringen von 1 Mol. KH_2PO_4 und 1 Mol. KVO_3 bildeten sich neben anderen Produkten, welche ihre Entstehung der basisentziehenden Wirkung des sauren Phosphats verdanken, weifse krystallinische Massen:

$$\begin{aligned} 18KVO_3 &+ 2K_2HPO_4 + 16KH_2PO_4, \\ 4KVO_3 &+ 4K_2HPO_4 + 10KH_2PO_4 \text{ und} \\ 14KVO_3 &+ 10K_2HPO_4 + 10KH_2PO_4; \end{aligned}$$

bei Anwendung von 1 Mol. KH_2PO_4 und 2 Mol. KVO_3 ebenso gefärbte:

$$\begin{aligned} 4KVO_3 &+ KH_2PO_4 \text{ und} \\ 17KVO_3 &+ 2K_2HPO_4 + 4KH_2PO_4, \end{aligned}$$

welche zum Teil, wie bereits im experimentellen Teile angegeben, als durch K_2HPO_4 verunreinigte Gemenge oder isomorphe Mischungen von KVO_3 mit KH_2PO_4 betrachtet werden können.

Behandelt man dieselben mit Salzsäuregas, so färben sie sich gleichmäfsig gelb bis gelbbraun (mit steigendem Vanadinsäuregehalt nimmt die Färbung an Intensität zu). Das verunreinigende K_2HPO_4 scheint also von den Krystalllamellen eingeschlossen zu sein, und die Annahme, dafs in der That isomorphe Mischungen vorliegen, scheint nicht unberechtigt.

Fafst man deren Entstehung ins Auge, so fällt sofort auf, dafs aus Lösungen, welche KH_2PO_4 und KVO_3 enthalten, einmal gefärbte Umsetzungsprodukte beider entstehen, aus den verbleibenden Mutterlaugen dann jedoch weifse isomorphe Mischungen der unveränderten Ausgangsprodukte, welcher scheinbare Widerspruch jedoch durch folgende Betrachtung sofort erklärt wird:

In dem Mafse, als bei der Einwirkung von KH_2PO_4 auf KVO_3 die Umsetzung unter Bildung sauren Vanadats fortschreitet, wächst die Menge von K_2HPO_4, eines Körpers, der bekanntlich schwer krystallisiert zu erhalten ist. Sobald nun ein gewisser Gleichgewichtszustand in der Lösung eingetreten ist, verhindert die Anwesenheit des K_2HPO_4 oder, was dasselbe sagen will, das in demselben mehr, als in KH_2PO_4 enthaltene KOH die weitere Bildung sauren Vanadats, d. h. die Umsetzung der Ausgangsprodukte, und bewirkt, dafs dieselben zusammen auskrystallisieren.

Bei Abwesenheit von überschüssiger Basis müssen sich natürlich die in den weifsen Körpern enthaltenen einzelnen Bestandteile, Vanadat und Phosphat, wieder umsetzen. Daher lösen sie sich, wie hervorgehoben, mit gelbroter Farbe in Wasser und geben nun beim Eindampfen wieder saure Vanadate, bis nach Bildung der genügenden Menge K_2HPO_4 der Gleichgewichtszustand wieder eingetreten ist und farbloses Salz entsteht.

Läfst man dagegen auf die gefärbte Lösung eines sauren Vanadats K_2HPO_4 einwirken, so verändert sich die Intensität der Färbung, um beim Kochen ganz zu verschwinden und nach dem Erkalten überhaupt nicht mehr aufzutreten.

Hieraus ergiebt sich, dafs, falls KVO_3 und KH_2PO_4 bei Gegenwart überschüssigen Kalis eingedampft werden, überhaupt nur Gemenge oder isomorphe Mischungen beider entstehen können.

Der folgende Versuch bestätigt die Richtigkeit obiger Ansichten:

21.35 g KVO_3 und 21.01 g KH_2PO_4 wurden gelöst und die auf dem Wasserbade konzentrierte Lösung mit so viel Kalilauge versetzt, dafs sie auch beim Erkalten farblos blieb, bezw. nur die ganz schwach gelbe Färbung der normalen Vanadate zeigte.

Nach längerem Stehen über Schwefelsäure bildeten sich sehr kleine primatische Krystalle, deren Analyse folgendes Ergebnis hatte.

Es gaben:

1.4279 g Substanz	0.8899 g	K_2SO_4	= 33.66 %	K_2O
1.6488 g „	0.3221 g	$Mg_2P_2O_7$	= 12.49 %	P_2O_5
0.8842 g „	0.0440 g	Glühverlust	= 4.97 %	H_2O.

Es verbrauchten

0.2726 g Substanz 31.05 ccm Thiosulfat $= \frac{48.72\ \%\ V_2O_5}{99.84}$
(1 ccm = 0.0045 g V_2O_5)

Daraus berechnete sich das Verhältnis:

$$K_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O$$
$$= 0.358 : 0.267 : 0.088 : 0.276 \text{ oder}$$
$$4.07 : 3.03 : 1 : 3.13$$

oder für $3(K_2O, V_2O_5) + K_2O, P_2O_5 + 3aq$

die folgenden Werte:

		Berechnet	Gefunden	Differenz
$4K_2O$	376	33.59	33.66	0.07
$3V_2O_5$	547.2	48.89	48.72	0.17
P_2O_5	142	12.69	12.49	0.20
$3H_2O$	54	4.82	4.97	0.15

Es wurde also, wie erwartet, eine isomorphe Mischung

$$3KVO_3 + KH_2PO_4 + aq.$$

erhalten, welches sich nun, wie oben erwähnt, in Wasser mit roter Farbe löste.

III. Luteosalze.

Es ist bereits im experimentellen Teil hervorgehoben worden, dafs die bei der Einwirkung von $1KH_2PO_4$ auf $1KVO_3$ in der Wärme entstehende gelbe Verbindung

$$2K_2O, V_2O_5, P_2O_5$$

sich den von Friedheim und Szamatolski hergestellten Körpern

$$O=P\begin{matrix}OK\\OVO_2\\OH\end{matrix} \text{ und } O=P\begin{matrix}OVO_2\\OVO_2\\OK\end{matrix} \text{ als } O=P\begin{matrix}OK\\OK\\OVO_2\end{matrix}$$

anschliefst.

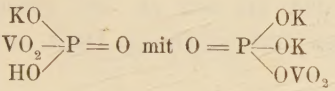
Mehr Schwierigkeit in der Erklärung machen die in Versuch V,I B und II A erhaltenen Produkte

$$3K_2O, 2V_2O_5, 2P_2O_5 + 5aq \text{ und}$$
$$9K_2O, 5V_2O_5, 5P_2O_5.$$

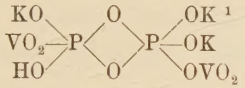
Falls hier keine Gemenge des Körpers $2K_2O$, V_2O_5, P_2O_5 mit freiem Vanadiumphosphat V_2O_5, P_2O_5 vorliegen, könnte man das erstere als Doppelverbindung

$$K_2O, H_2O, V_2O_5, P_2O_5, + 2K_2O, H_2O, V_2O_5 + 3aq$$

also abgesehen vom Wassergehalt als



oder atomistisch als



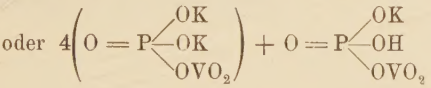
betrachten, während für das zweite nur übrig bliebe, es als

$$(8K_2O, 4V_2O_5, 4P_2O_5) + K_2O, V_2O_5, P_2O_5,$$

d. h. unter Hineinziehung von Wasser als

$$4(2K_2O, V_2O_5, P_2O_5) + K_2O, H_2O, V_2O_5, P_2O_5$$

oder



aufzufassen.

Wieweit diese Anschauung berechtigt ist, muſs durch fernere Versuche aufgeklärt werden. —

Die auf Grund der in der Einleitung auseinandergesetzten Gesichtspunkte angestellten, in der vorliegenden Arbeit geschilderten Versuche haben zu zum Teil unerwarteten Ergebnissen geführt, die sich dahin zusammenfassen lassen, daſs nicht nur bei den, wie Roscoe hervorgehoben hat, zweifelsohne durch einen Schmelzprozeſs entstandenen natürlichen Vanadaten eine isomorphe Vertretung der Vanadinsäure durch Phosphorsäure möglich ist, sondern auch bei auf nassem Wege entstehenden künstlichen Verbindungen unter geeigneten Versuchsbedingungen dies möglich erscheint: eine natürliche Folge der Stellung des Vanadins im periodischen System der Elemente und ein neuer Beweis dafür, wie fruchtbar sich der weitere Ausbau der anorganischen Chemie auf Grund der von Mendelejeff und Lothar Meyer betonten Prinzipien gestalten läſst.

---

[1] Vergl. Friedheim, *Z. anorg. Chem.* II, 381 ff.

Die vorliegende Arbeit wurde im Wissenschaftlich-Chemischen Laboratorium, Berlin N., ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozenten Dr. C. Friedheim für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir zu teil gewordene liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

THESEN.

1. Baeyers Theorie von der Ablenkung der Valenzen mehrfach gebundener Kohlenstoffatome entspricht vollkommen der Natur der betreffenden Körper.

2. Die Modifikation der Proutschen Hypothese, dafs alle chemischen Elemente von einem Grundstoff abstammen, steht mit keiner bekannten Thatsache in Widerspruch.

3. Die Vanadinsäure ist nicht ohne Einschränkung als ein Analogon der Phosphorsäure zu betrachten.

VITA.

Ego Carolus Michaëlis Berolini die quinto mensis Januarii a. h. s. LXXII natus sum patre Siegmundo, matre Henrietta e gente Roller.

Fidei addictus sum evangelicae.

Inde ab anno MDCCCLXXVIII ad MDCCCLXXXIX litteris imbutus testimonio maturitatis accepto primum Monachii studiis rerum naturalium me dedi per unum semestre, deinde civibus universitatis Fridericae Guilelmae Berolinensis sum adscriptus.

Docuerunt me Monachii: v. Baeyer, Lommel, Ranke, Ultsch,
Berolini: Dilthey, Du Bois-Reymond, Friedheim, Hirschwald, v. Hofmann, Kundt, Landolt, Preyer, Rammelsberg, Tiemann.

Quibus viris omnibus optime de me meritis gratias ago quam maximas, imprimis autem C. Friedheim.